

Elektroniikkaromun ja kuparipitoisen romun näytteenotto, -valmistus ja analytiikka

Pro gradu -tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
Epäorgaanisen ja analyttisen kemian
osasto
19.9.2008
Ville Soikkeli

Tiivistelmä

Partikkelimaisen materiaalin analysointiketjun suurin virhelähde on näytteenotto, jonka varianssia tulisi pienentää. Gy'n näytteenottoteoriaa voidaan soveltaa näytteenotto- ja näytteenpienennysvaiheiden suunnitteluun kun sallitaan tietty tilastollinen virhe. Näytteenottimen mitoitussparametreille, osanäytteen lukumäärälle sekä koolle on laadittu matemaattisia kaavoja empiiristen kokeiden perusteella. Osanäytteiden lukumäärän lisääminen vaikuttaa koon kasvattamista enemmän näytteenoton tilastollisen virheen suuruuteen. Koneellinen jakaminen, jossa näyte tippuu satunnaisesti useaan jakolokeroon, on paras jakamismenetelmä. Näytteen pienentäminen vähentää sen luonnollista heterogeenisuutta ja sekoittaminen epätasaisesta jakautumisesta johtuvaa heterogeenisuutta.

Sähkö- ja elektroniikkaromun (SER) heterogeenisuuden vuoksi näyte tulee ottaa automaattisella näytteenottimella joko systemaattisella tai ositetulla satunnaisnäytteenotolla. Näyte tulee pienentää optimaalisesti sekä kuula- että jauhavalla myllyllä tai pelkästään jauhavalla myllyllä alle kahden mm:n kokoon, jotta metalliosat irtoavat piirilevyistä. Plasmatekniikoilla (ICP-OES, ICP-MS) mittaamista varten näyte hajotetaan väkevällä tai laimennetulla kuningasvedellä. Hajotusvaihtoehtoja ovat mikroaalto-, ultraääniavusteinen hajotus tai ajallisesti pitempi keittäminen avonaisessa astiassa sekä kahden edellisen yhdistelmätekniikka. ICP-MS on herkin ja monipuolisin analysointimenetelmä erottelukykynsä takia, tosin ICP-OES on vertailukelpoinen alkuainepitoisuuksia $>10 \mu\text{g/L}$ -tasolla mitattaessa, jolloin jalometallien esikonsentroitintia kolonneissa ei tarvitse tehdä.

Summary in english

Greatest source of error in analyzing bulk samples is sampling. Thus the variance of sampling should be minimized. Gy's theory of sampling can be applied to planning of sampling and comminution stages for example when statistical error of the determination is fixed. Due to empirical experiments a lot of equations have been reported which estimate optimized parameters for samplers and minimum number of increments and their size. Increasing the number of increments instead of increasing the increment size is the key in reducing the variance of sampling. Mechanical dividing where sample particles drop randomly into many chutes has been found the best dividing method. Comminution of sample reduces its natural heterogeneity, on the other hand mixing the sample reduces distribution heterogeneity.

Due to the heterogeneity of WEEE, samples need to be taken with automatic samplers either applying systematic or stratified random sampling method. Samples must be comminuted either by both ball and cutting mill or by cutting mill only. Milling to particle size lower than two millimetres ensures liberation of metals from circuit boards. Gold and platinum content requires digesting the sample either with concentrated or diluted aqua regia. Microwave and ultrasound techniques as well as usually time consuming hot plate digestion are the most suitable sample pre-treatment methods. ICP-MS has been the most popular technique in the determination of noble metal concentrations due to high selectivity and sensitivity. The determination of elements in concentrations higher than 10 µg/L the ICP-OES is another suitable technique.

Esipuhe

Kuusakoski Oy on vuonna 1914 Viipurissa perustettu yritys, joka on pohjois-Euroopassa johtava kierrätysmetallien kierrättäjä, jalostaja ja toimittaja. Lopputuotteiden päämarkkina-alueet ovat Eurooppa ja Aasia. Yritys on mukana sähkö- ja elektroniikkalaitteiden kierrätyksessä ja hyötykäytössä osana tuottajavastuujärjestelmää.

Tämä kirjallinen osa on jatkoa samasta aiheesta tehdyille kokeelliselle osalle, jossa tietoa Kuusakoski Oy:n sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätysprosessista kerättyjen näytteiden alkuaineiden, erityisesti jalometallien, pitoisuuksista pyrittiin saamaan selville. Kokeellisessa osassa esille tullessiin kysymyksiin näytteenoton sekä näytteen valmistuksen vaikutuksesta määrityksen luotettavuuteen pyrittiin etsimään tieteellisistä artikkeleista ja kirjallisuudesta.

Työn kokeellinen osa tehtiin Jyväskylässä ja Heinolassa syyskuu 2007-huhtikuu 2008 välisenä aika ja pro gradu-tutkielma on tehty touko-elokuussa 2008 Jyväskylässä. Tiedonhaku tehtiin käyttämällä Sci Finder- sekä ISI Web of Knowledge -tietokantoja käyttäen hakusanoina mm. sampling, sample preparation, ultrasound digestion, microwave digestion, electronic scrap sekä particulate material. Lisäksi näytteenottolukuun käytettiin kahta aiheesta tehtyä kirjaa, väitöskirjaa, erästä suomenkielistä katsausta ja Mittatekniikan keskuksen julkaisua.

Tahdon kiittää Kuusakoski Oy:tä taloudellista tuesta työn tekemiseen ja erityisesti tutkimusjohtaja Antero Vattulaista työn ohjauksesta, materiaalikemisti Maria Lehtistä avusta näytteenkäsittelyssä sekä pääluottamusmies Hannu Kokkia näytteenotossa. Innostavasta ohjauksesta haluan kiittää työn ohjaajaa Jyväskylän yliopistolla, yliassistentti Ari Väisästä.

Kiitän isääni, äitiäni, pikkusiskoani sekä ystäviäni ja kavereitani siitä tuesta, jota olen saanut tämän työn aikana.

Jyväskylässä 19.9.2008

Ville Soikkeli

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	i
Summary in english.....	ii
Esipuhe.....	iii
Sisällysluettelo.....	iv
Käytetyt lyhenteet.....	vi
1 Johdanto.....	1
2 Sähkö- ja elektroniikkaromun (SER) kierrätys.....	2
2.1 Lainsäädäntö.....	2
2.2 Sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätystoiminta.....	3
2.3 Sähkö ja elektroniikkaromun käsittely sekä jalostaminen Kuusakoski Oy:llä.....	3
3 Näytteenotto partikkelimaisesta materiaalista.....	4
3.1 Näytteenoton tavoitteet.....	5
3.2 Näytteenottokohteet.....	7
3.2.1 Partikkelimainen materiaali.....	7
3.2.2 Dimensio.....	7
3.2.2.1 Näytteenotto yksidimensionaalisesta kohteesta.....	8
3.2.2.2 Näytteenotto kolmedimensionaalisesta kohteesta.....	9
3.3 Variogrammin hyödyntäminen näytteenottostrategian laatimisessa.....	9
3.4 Näytteenottoteoriat.....	11
3.4.1 Näytteenoton ideaalimalli.....	11
3.4.2 Gy'n teoria.....	12
3.4.3 Muita näytteenottoteorioita.....	16
3.4.3.1 Benedetti-Pichlerin teoria.....	16
3.4.3.2 Nichollsin teoria.....	17
3.5 Prosessinäytteenottomenetelmät sovellettuna partikkelimaiselle materiaalille.....	18
3.5.1 Satunnaisnäytteenotto.....	18
3.5.2 Systemaattinen näytteenotto.....	18
3.5.3 Näytteenottomenetelmien vertailu.....	20
3.6 Osanäytteen koko ja lukumäärä.....	21
3.6.1 Osanäytteen koko.....	21
3.6.2 Osanäytteiden lukumäärä.....	22
3.6.3 Näytteenoton hajonnan riippuvuus osanäytteiden lukumäärästä.....	24
3.7 Näytteenoton tilastollinen tarkastelu.....	25
3.7.1 Kokonais- ja näytteenoton varianssi.....	25
3.7.2 Virheet.....	25
3.7.2.1 Satunnais- ja systemaattiset virheet.....	25
3.7.2.2 Näytteenoton kokonaisvirhe.....	26
3.7.2.3 Integrointivirhe.....	26
3.7.2.4 Perusvirhe sekä ryhmittymis- ja lajittumisvirhe.....	26
3.7.2.6 Näytteen materialisointivirhe.....	27
3.7.2.7 Painotusvirhe.....	29
3.8 Automaattinen näytteenotto.....	29
3.8.1 Näytteenottimen vaatimukset materiaalivirrasta otettaville näytteille.....	30
3.8.2 Näytteenottimet materiaalivirrasta otettaville näytteille.....	31
4 Partikkelimaisen materiaalin esikäsittely analyysiä varten.....	32
4.1 Homogenisointi.....	33

4.2	Seulominen	35
4.3	Jakaminen	37
4.4	Orgaanisen ja epäorgaanisen aineksen erottaminen pyrolyysillä	38
5	Näytteen liuotus	39
5.1	Hajotusreagenssit	40
5.2	Näyttemäärän vaikutus suhteelliseen standardipoikkeamaan (RSD)	40
5.3	Hajotusmenetelmät	42
5.3.1	Liuotukset avonaisessa astiassa	42
5.3.2	Mikroaaltohajotus	43
5.3.2.1	Periaate	43
5.3.2.2	Astiat	44
5.3.2.3	Laitteisto	45
5.3.2.4	Tutkimuksia mikroaaltohajotuksilla	45
5.3.3	Ultraääniavusteinen liuotus	47
5.3.3.1	Periaate	48
5.3.3.2	Laitteisto	48
5.3.3.3	Käyttö saastuneiden maiden uuttamiseen	49
5.3.3.4	Käyttö mineraalinäytteen hajottamiseen	50
5.3.4	Yhdistelmätekniikka	52
6	Alkuainepitoisuuksien mittaaminen	53
6.1	Plasmaemissiospektroskopia (ICP-OES)	53
6.1.1	Toimintaperiaate	54
6.1.2	Plasman syntyminen	54
6.1.3	Spektrometrilaitteisto	55
6.2	Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri (ICP-MS)	55
6.3	Röntgenfluoresenssi spektrometri (XRF)	57
6.3.1	Toimintaperiaate	57
6.3.2	Kenttäkäyttöiset laitteet	57
6.4	Analysointimenetelmien vertailu	59
6.4.1	Määrittelyt kuparireferenssimateriaaleista	59
6.4.2	Määrittelyt platinaryhmän alkuainestandardista BCR-723	60
7	Yhteenveto	63
8	Kirjallisuusviitteet	66

Käytetyt lyhenteet

A	kriittisen komponentin keskimääräinen pitoisuus koko materiaalissa
α	kriittisen komponentin pitoisuus näytteessä
a_A	analyysinäytteen tulos
a_M	materiaalierän analyysitulokset
A	satunnaisvaihteluja aiheuttava vakio
β	puhtaaksijauhautumistekijä
b	näytteenottimen leveys [mm]
B	materiaalin lajittumisesta aiheutuva vakio
BCR	<i>Community Bureau of Reference</i>
c	mineraalilaatutekijä
C	näytteenottovakio
d	seulakoko, joka läpäisee noin 95 % materiaalista
d(t)	näytteen maksimiraekoko [mm]
DPSCV	<i>differential pulse cathodic stripping voltammetry</i> differentiaalinen pulssi katodinen strippaus voltametri
ϵ	lajittumistekijä
E_S	haluttu tarkkuus keskiarvolle [%]
ET-AAS	<i>electrothermal atomic absorption spectrometry</i> graafiittiuni-atomiabsorptiospektrometri
f	partikkelimuototekijä
γ	ryhmätekijä
g	raekokojakaumatekijä
ICP-IDMS	<i>inductively coupled plasma isotope dilution mass spectrometry</i> induktiivisesti kytketty isotooppilaimennus plasma-massaspektrometri
ICP-MS	<i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i> induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri
ICP-OES	<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> induktiivisesti kytketty plasma-optinen emissiospektrometri
INAA	<i>instrumental neutron activation analysis</i> instrumentaali neutroni aktivaatio analysaattori

IPAA	<i>instrumental photon activation analysis</i> instrumentaali ftoni aktivaatio analysaattori
ISO	<i>International Organisation for Standardisation</i>
L	raekoko, jolla komponentti esiintyy vapaina rakeina
λ	sekoituskerroin
LOD	<i>limit of detection</i> toteamisraja
LOQ	<i>limit of quantification</i> määrittäysraja
Δm	näytteenottimen ottama massa [kg]
$\Delta m(t)$	suurimpaa raekokoa olevien partikkelien massa [kg]
M_L	tutkittavan materiaalierän massa [kg]
M_S	näytteen massa [g/kg]
n	osanäytteiden lukumäärä
N	rinnakkaisnäytteiden lukumäärä.
NAA	<i>neutron activation analysis</i> Neutroniaktivointianalyysi
PTFE	polytetrafluoroetyleeni
Q	virtausmäärä [t/h]
ρ_m	kokonaismateriaalin keskimääräinen tiheys
ρ_M	näytteen keskimääräinen tiheys
RSD	<i>relative standard deviation</i> suhteellinen standardipoikkeama
s, σ	standardipoikkeama
$\sigma_T(a_A)$	analyysituloksen kokonaisstandardipoikkeama
σ_S	tutkittavan materiaalierän näytteenoton kokonaisstandardipoikkeama
s_{KOK}	näytteenoton kokonaisstandardipoikkeama
s_{NO}	näytteenoton standardipoikkeama
s_{SEG}	lajittumisesta aiheutuva standardipoikkeama
S	näytteenottimen aukon leveys [mm]
SER	sähkö- ja elektroniikkaromu
t	t-jakauman testisuureen arvo halutulla luottamuustasolla vapausastein n-1
t_L	koko materiaalierän prosessin läpivirtaamiseen kulunut aika

t_s	näytteen keräämiseen kulunut aika
TXRF	<i>total reflection x-ray fluorescence spectrometry</i> Kokonaisheijastus röntgenfluoresenssi spektrometri
v	näytteenottimen nopeus [m/s]
w	osanäytteen paino [g]
WEEE	<i>Waste electrical and Electronic Equipment</i> sähkö- ja elektroniikkaromu
XRF	<i>x-ray fluorescence spectrometry</i> röntgenfluoresenssi spektrometri

1 Johdanto

Sähkö- ja elektroniikkaromun (SER) määrä kasvaa maapallolla teknisen kehityksen myötä kun laitteiden käyttöikä lyhenee koko ajan. Sen toimittamista kaatopaikoille tulisi välttää materiaalin sisältämien raskasmetallien kuten arseenin, kadmiumin ja lyijyn vuoksi ja toisaalta pyrkiä käyttämään osia siitä uudelleen (jalometallit, kupari, alumiini jne.).¹

Suomessa kulutus- ja käyttäytymismuutokset sekä velvoitteet ja uudet käsittelytavat ovat tuoneet muutoksia erityisesti erilliskerättyjen jätteiden määriin. Kierrätetyn SER:n määrä on kahdessa vuodessa kivunnut lähes nelinkertaiseksi (taulukko 1). Tuottajavastuujärjestelmän ulottuminen SER:iin on pääosin vaikuttanut kierrätettävän materiaalin määrän kasvuun. Huomattavaa on, että vuonna 2006 elektroniikkajätettä ei enää poltettu eikä viety kaatopaikalle.

Taulukko 1. Sähkö- ja elektroniikkaromujätteen määrä sekä sekä käsittely [1000 t] vuosina 2004-2006.²⁻⁴

	2004	2005	2006
Jäte	9,6	15,8	39
Hyöd. materiaalina	9,2	15,6	39
Hyöd. energiana	0,0	0,0	0,0
Hävitys polttaen	0,3	0,1	0,0
Toimitettu kaatopaikalle	0,1	0,1	0,0

EU:n direktiivi käytöstä poistettavan SER:n kierrätyksestä valmistui vuonna 2002 ja jokaisen jäsenmaan tuli panna se täytäntöön lainsäädännössään.

Metallien raaka-aineiden ja siten myös kierrätysmetallien kaupallinen arvo on suuri. Arvon määrää tavallisesti materiaalin (jalo)metallipitoisuus, jonka arvioimiseksi on materiaali analysoitava mahdollisimman luotettavasti. Analysointiketju koostuu näytteenotosta, näytteenvalmistuksesta sekä mittauksesta, joista kahden ensimmäisen kehittäminen vähentää määrityksen virheen suuruutta huomattavasti.

2 Sähkö- ja elektroniikkaromun (SER) kierrätys

2.1 Lainsäädäntö

Lainsäädäntö Suomessa SER:n kierrätyksestä perustuu 9.9.2004 voimaan astuneeseen valtioneuvoston asetukseen sähkö- ja elektroniikkalaiteromusta (VNA 852/2004)⁵, joka pohjautuu EU:n direktiiviin käytöstä poistettavan SER:n kierrätyksestä (2002/96/EC).⁶

Direktiivin pääasiallinen tavoite on estää sähkö- ja elektroniikkaromun syntymistä.⁶ Lisäksi romun uudelleenkäyttö sekä kierrättäminen ovat keskeisiä tavoitteita. Tavoitteena on vähentää koko elektroniikkaromun elinsyklisiä (valmistus, jakelu, kuluttaminen) aiheuttamia ympäristövaikutuksia. Direktiivissä on sähkö- ja elektroniikkaromu jaettu kymmeneen eri luokkaan niiden käyttötarkoituksen mukaan. Jäsenmaiden on varmistettava että tuottajat huolehtivat käytöstä poistetun romun erilliskeräyksestä ja esikäsittelystä. Tuottajat voivat operoida itse tai liittyä tuottajavastuujärjestelmään. Esikäsittelyssä on sovellettava parasta saatavilla olevaa esikäsittely-, hyödyntämis- ja kierrätysteknologiaa ja lisäksi on määritelty minimivaatimukset siitä, mitä romusta pitää poistaa. Myös paikkojen, joissa SER:a varastoidaan ja käsitellään vaatimukset on määritelty. Ensisijainen pyrkimys on käyttää laite tai osa siitä uudelleen ja toissijaisesti kierrättää sen sisältö.⁷

Suomen lainsäädännössä direktiivi pantiin täytäntöön valtioneuvoston asetuksessa sähkö- ja elektroniikkalaiteromusta (832/2004).⁷ Sen mukaan laitteen tuottaja on vastuussa käytöstä poistetun SER-laitteen erilliskeräyksestä sekä toimittamisesta hyväksytyyn esikäsittelypaikkaan, jolla on ympäristönsuojelulain (86/2000) 28 §:n momentin 2 kohdassa 4 tarkoitettu ympäristölupa. Asetuksessa suositellaan esikäsittelylaitosten, jotka ovat ottaneet käyttöön Euroopan yhteisön alueella sertifioituja ympäristönhallintajärjestelmiä, valitsemista romun käsittelijäksi. Tuottajan on huolehdittava siitä, että 31. päivään joulukuuta 2006 mennessä kotitalouden sähkö- ja elektroniikkalaiteromua kerätään keskimäärin vähintään neljä kilogrammaa asukasta kohden vuodessa.⁷ 5§, 1. momentti Lisäksi SER-romun kierrätyksessä sovelletaan jätelakia (1072/1993) sekä ympäristönsuojelulakia (86/2000). Edelleen asetuksessa on annettu eri SER-materiaaliluokille omia kierrätystavoitteita.⁷ 5§, 2.-5. momentti

13.8.2005 jälkeen markkinoille tulleiden tuotteiden kierrätyksestä on vastuussa tuottaja.⁸ Sähkö- ja elektroniikkalaitteen tuottajan velvollisuus on edistää käytöstä poistettujen sähkö- ja elektroniikkalaitteiden uudelleenkäyttöä ja järjestää sähkö- ja elektroniikkalaiteromun keräys, esikäsittely, hyödyntäminen ja muu jätehuolto sekä vastata niistä aiheutuneista kustannuksista. Päivämäärän jälkeen markkinoille tulleissa tuotteissa pitää valtioneuvoston asetuksen mukaan olla merkkitarra tunnistamisen takia. Mikäli kuluttaja ostaa kaupasta uuden elektroniikkalaitteen, hän voi palauttaa samalla ilmaiseksi vanhan laitteen, jolloin sen kierrätysvastuu siirtyy tuottajalle.⁷ Muualla kuin kotitaloudessa syntyvän romun jätehuoltokustannusten rahoituksen järjestämistavoista on säädetty jätelain (1072/1993) 18 m §:n 1. momentissa.⁹

2.2 Sähkö- ja elektroniikkaromun kierrätystoiminta

Suomessa on tuottajayhteisöjä 5 kpl: SER-Tuottajayhteisö ry (SERTY), Pohjoismaiden Elektroniikkakierrätysyhdistys ry (NERA ry), sekä Elker-tuottajaryhmittymään kuuluvat SELT ry, ICT-Tuottajaosuuskunta-TY ja FLIP ry.^{8,10,11} Ne järjestävät keräysverkoston SERille ja vastaavat sen toimittamisesta esikäsittelyyn, kierrätykseen ja uudelleenkäyttöön.¹¹ SERTY raportoi kierrätettäväksi tulleen v. 2006 21 420 tonnia SER-romua. Määrä vastaa 4,12 kg jokaista suomalaista kohti¹¹, mikä ylittää VNA:n vähimmäistavoitteen.

2.3 Sähkö ja elektroniikkaromun käsittely sekä jalostaminen Kuusakoski

Oy:llä

SER sisältää muun muassa televisioita, tietokoneiden näyttöjä ja –keskusyksiköitä ja muuta kodin elektroniikkaa.¹² Esikäsittelyssä televisioista, tietokoneen kovalevyistä ja -näytöistä voidaan erotella muovi, pelti- ja lastulevykuoret, sähkölangat ja –kaapelit, piirilevyt, kuparikäämit ja -kelat sekä kuvaputket. Mekaanisessa koneellisessa erottelussa materiaalin kokoa pienennetään murskaimilla ja magneettinen aines erotellaan ei-magneettisesta magneetilla. Metallit saadaan erilleen muovista ja lasista sähkönjohtavuuteen ja tiheyseroihin perustuen Eddy-Current erottelijalla. Murskauksen sekä seulonnan jälkeen materiaali on alle 10 mm:n kokoista. Pääasiassa piirilevyjä ja sähkölankoja sisältävän materiaalin kuparipitoisuutta nostetaan rikastusprosessissa. Prosessista syntyy lopputuotteena rikastetta ja sivutuotteena kahta väliainetta sekä suodatinpölyä.

3 Näytteenotto partikkelimaisesta materiaalista

Ranskalainen kaivosinsinööri Pierre Gy julkaisi vuonna 1953 teorian tarvittavalle näytekoolle partikkelimaisen materiaalin näytteenotossa.¹³ Tärkein ajatus on se, että näyte koko riippuu suoraan tutkittavan materiaalierän suuruudesta. Hän ja Visman julkaisivat kumpikin muutaman vuoden sisällä teoriasensa kokonaisvarianssin laskemiselle ja ne muistuttivat paljon toisiaan.¹⁴ Gy laati teoriasensa tekemällä lukuisia empiirisiä kokeita lähinnä mineraaliaineksilla. Hänen teoriasensa näytteenoton perushajonnalle poikkeaa muista näytteenottoteorioista, koska se ottaa huomioon partikkelimuodon, partikkelikokojakauman, puhtaaksijauhautumisasteen sekä komponenttien pitoisuus- ja tiheyserot, mutta silti yhtälön johto perustuu binomijakaumaan. Kirjallisuudessa on laajasti viitattu hänen sekä Vismanin¹⁵ teorioihin. Heidän teorioitaan on hyödynnetty näytteenottimien sekä -jakolaitteiden suunnitteluun ja yleensäkin prosessinäytteenottoon. Luvussa käsitellään myös muita keskeisiä teorioita. Aluksi määritellään näytteenottokohteet, esitellään näytteenottoteoriat sekä näytteenottomenetelmät, tarkastellaan osanäytteiden oton kysymyksiä sekä näytteenoton tilastollista tarkastelua. Luvun lopussa käsitellään automaattista näytteenottoa.

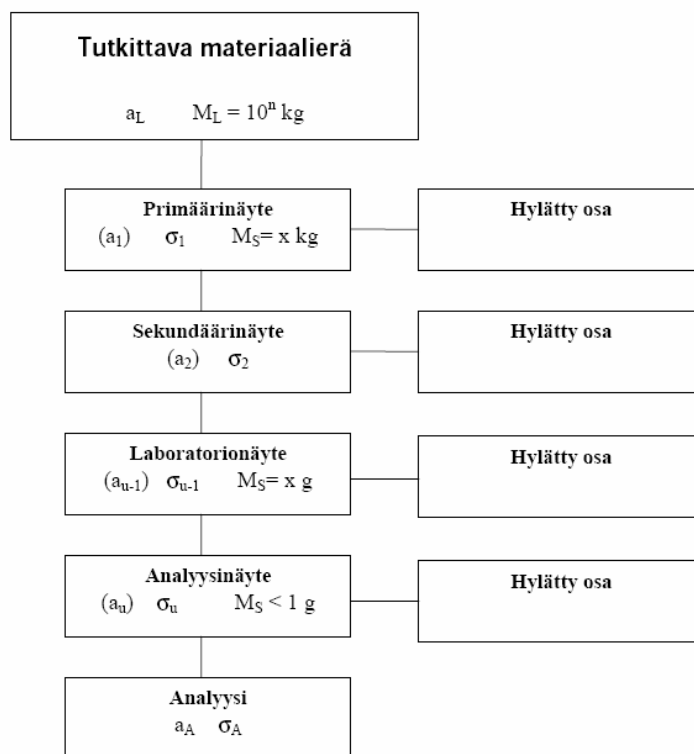
Kriittinen komponentti tarkoittaa kiinnostuksen kohteena olevaa osaa, esimerkiksi kuparia kuparisulfaatissa. Käsite on peräisin mineraalinäytteiden tutkimuksista. Kriittisen komponentin vapautuminen tarkoittaa esimerkiksi sitä, että jauhettaessa piirilevyjä tarpeeksi kauan materiaali pienenee tiettyyn kokoon, jossa siitä irtoaa kuparilankoja.

Gy on teoriassaan määritellyt materiaalin heterogeenisuuden ja jaotellut sekä analyttisen määrityksen että näytteenoton virhetekijät. Lisäksi hänen perintöään prosessinäytteenotossa ovat variografiset kokeet integrointivirheen kahden komponentin suuruuden selvittämiseksi. Luvussa on keskitytty prosessinäytteenottoon, jossa osanäytteet otetaan kuljetinhihnan alapuolelta tietyin väliajoin ja kootaan kokoomanäytteeksi, joka edelleen pienennetään analyysinäytteeksi.

3.1 Näytteenoton tavoitteet

Haluttaessa tutkia jonkin perusjoukon ominaisuuksia on yleensä koko perusjoukon tutkiminen mahdotonta. Tässä yhteydessä esimerkiksi kuparin rikastuslinjan tai hiilikaivoksen yhden päivän materiaalin tutkimiseen ei ole resursseja eikä se muutenkaan ole järkevää. Siksi on tutkittava perusjoukosta otos ja siihen perustuen tulee pyrkiä yleistämään tieto siitä koskemaan koko perusjoukkoa. Jokaisella perusjoukon yksilöllä tulisi ideaalisesti olla yhtä suuri todennäköisyys päätyä näytteeseen. Jotta perusjoukosta saadaan edustava läpileikkaus, on käytettävä apuna näytteenottoa.

Partikkelimaisen materiaalin kontekstissa perusjoukko on yleensä jokin isokokoinen montaa erilaista komponenttia sisältävä materiaalierä, josta näytteenoton aikana kerätään hyvin pieni näyte analysoimista varten. Yksilö on kappale materiaalierän sisällä - metalla, muovia, lasia, kiveä tai muuta materiaalia. Näytteenotolla pyritään valitsemaan tutkittavaksi sellainen otos, joka olisi poikkileikkaus tutkittavasta materiaalierästä. Primäärinäytettä ei voida suoraan analysoida vaan sitä on esikäsiteltävä analyysinäytteeksi, jona se liuotetaan laboratoriossa pienimmillään jopa alle gramman näytemäärällä (kuva 1).



Kuva 1. Tutkittavasta materiaalierästä otettavat näytteet.¹⁶ Ideaalisesti $a_A = a_L$.

$$\text{Analyysituloksen kokonaiskeskihajonta } \sigma_T(a_A) = \sqrt{\sum_{i=1}^u \sigma_i^2 + \sigma_A^2}. \quad (1)$$

Riippuen siitä, mitä informaatiota materiaalierästä halutaan, voidaan prosessista kerätä joko erillisiä näytteitä tai yhdistää osanäytteet kokoomanäytteeksi. Edellisten analyysi paljastaa esimerkiksi materiaaliin metallipitoisuuksien ajallisen vaihtelun ja jälkimmäinen keskimääräisen pitoisuuden. Etukäteistietoa materiaalin ominaisuuksista pitäisi hyödyntää näytteenotossa.

Metallinkierrätyksen sekä metallin kaupankäynnin näkökulmasta on usein tärkeää määrittää materiaalin alkuaineiden keskiarvopitoisuudet vaihteluväleineen. Se voidaan tehdä keräämällä materiaalista osanäytteitä ja yhdistämällä ne kokoomanäytteeksi. Materiaali voi olla säkeissä, kasoissa tai kulkea kuljetinhihoilla, mikä tuo haastetta näytteenotolle. Metallipitoisuuksien ajallinen vaihtelu voi olla suurta ja sitä voidaan tutkia ottamalla näytteitä eri ajankohtina.

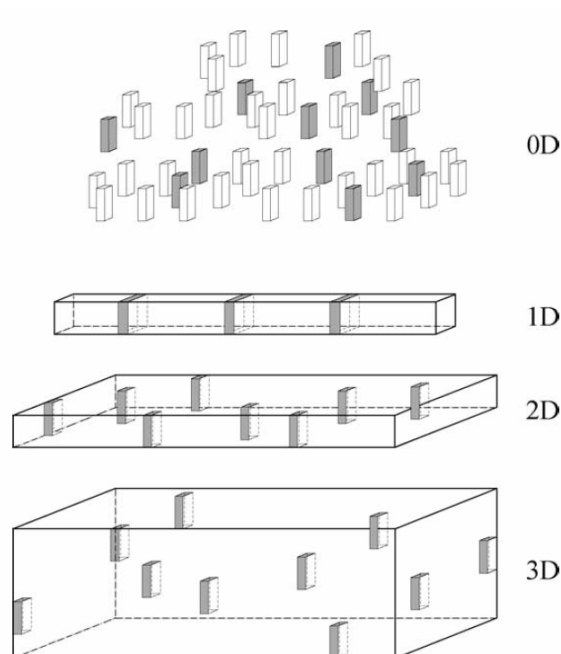
3.2 Näytteenottokohteet

3.2.1 Partikkelimainen materiaali

Partikkelimainen materiaali on luonteeltaan usein heterogeenistä, jossa muutokset ovat diskreettejä, eivät siis jatkuvia.¹⁷ Partikkelimaisille materiaaleille on yhteistä koostumuksen epätasaisuus, jyrkät muutokset koostumuksessa sekä pitoisuuksien suuri hajonta materiaalin sisällä. Kivet, jauheet, kaasut ja nesteet ja ominaisuuksiensa puolesta myös kierrätysmetalli kuuluvat tähän ryhmään. Tällaisesta materiaalista on käytetty englannin kielessä termiä bulk.

3.2.2 Dimensio

Dimensio on näytteenotossa keskeinen käsite, sillä kohteen dimensio määrää kuinka siitä voidaan leikata näyte.¹⁸ On olemassa 0-, 1-, 2- ja 3-dimensionaalisia kohteita, joista ensimmäisessä oletetaan että erillisten näytteiden koostumus ei riipu ajankohdasta tai sijainnista, mutta jälkimmäisissä oletetaan riippuvuutta olevan. Otetaan kuvitteellisesti 1mm*1mm*1mm kokoinen näytepala yhden millimetrin paksuisesta kuparineliotankosta, -levystä sekä 3mm*3mm*3mm-kokoisesta kuparikuutiosta. Ensimmäisestä leikattu näyte kattaa kohteesta kokonaan kaksi dimensiota (leveyden ja korkeuden, ei pituutta), toisesta yhden (korkeuden, ei leveyttä eikä pituutta) mutta viimeisestä ei yhtään. Esimerkin kohteet ovat määritelmän mukaan 1-, 2- ja 3-dimensionaalisia. Analogisesti voidaan ajatella kuljetinhihna 1-dimensionaaliseksi ja kasa 3-dimensionaaliseksi näytteenottokohteeksi, mikäli kuljetinhinnan materiaalista voidaan leikata materiaalista edustava poikkileikkaus. Kun ajallinen vaihtelu otetaan mukaan niin kummankin kohteen dimensio kasvaa yhdellä.¹⁶ Kuvassa 2 harmaat kappaleet otetaan näytteeseen ja valkoiset ovat jäljelle jäävä materiaali.



Kuva 2. 0-, 1-, 2- ja 3-dimensionaaliset näytteenottokohteet.¹⁸

Näytteenottokohteet voidaan jakaa myös materiaalin koostumuksen perusteella homogeenisiin ja heterogeenisiin näytteenottokohteisiin, jotka edelleen voidaan jakaa materiaalin koostumuksen muutosnopeuksien perusteella jyrkästi ja vähitellen muuttuviin kohteisiin.¹⁶

3.2.2.1 Näytteenotto yksidimensionaalisesta kohteesta

Analyysin kannalta paras näyte saadaan putoavasta virtauksesta hihnakuljettimen päästä.¹⁵ Näytteenkeruuastia on sijoitettava aivan kuljetinhihnan tai suodattimen alapuolelle, jotta saadaan edustava näyte. Materiaalin partikkelit vierivät materiaalivirtauksessakin sekä tärysytötimissä että hihnakuljettimilla siten, että raskaat ja pyöreät partikkelit liikkuvat hihnan reunoille. Hienorakeisempi aines jää hihnan keskelle isompien partikkeleiden vieriessä hihnan reunoille. Käsinäytteenotolla materiaalivirrasta edustavan näytteen ottaminen vaatii näytteenottajalta ammattitaitoa. Kun hihnan nopeus ylittää 1,5 m/s, materiaalikerroksen paksuus on yli 0,2 m tai virtausmäärä yli 200 t/h, ei suositella otettavan näytettä käsin.¹⁵ Kohdassa näytteenottimien vaatimukset on esitetty empiirisillä kokeilla määritettyjä parametreja näytteenottimille.

3.2.2.2 Näytteenotto kolmedimensionaalista kohteesta

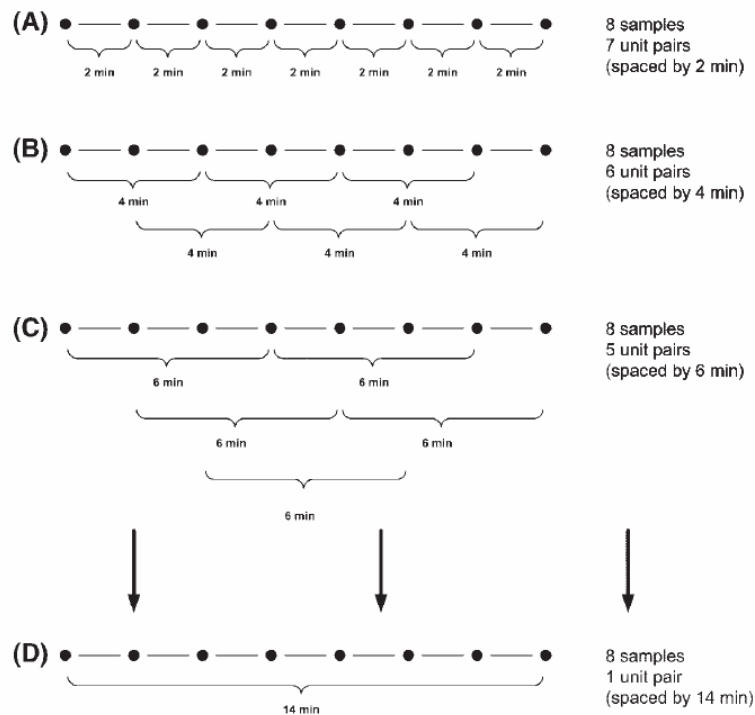
Jos kasa on suuri, ei sen alta voida ottaa näytettä, ainoastaan pinnalta. Tällöin näytteen koostumus ei todennäköisesti ole sama kuin pohjalla olevassa materiaalissa. Tämä johtuu lajittumisesta; painavammat kappaleet saavat suuremman liike-energian ja vierivät kasan sivuille pienempien jäädessä kasan päälle. Toisaalta pienemmät kappaleet mahtuvat putoamaan kasan väleihin. Lisäksi ulkona sateessa seisovan kasan pinnalla oleva materiaali on varmasti pohjalla olevaa kosteampaa. Tällöin pinnasta kerätty näyte sisältää vain kosteaa ainesta, eikä siten kuvasta koko kohteen ominaisuuksia ja sen seurauksena näytteenotosta aiheutuu systemaattista virhettä mittaustuloksiin.

Partikkelimaisesta materiaalista on käytännössä mahdotonta saada edustavaa näytettä paikallaan olevasta kohteesta kuten kasasta.¹⁵ Kaikista luotettavimman määrityksen kasakohteesta saa vain ottamalla siitä paljon osanäytteitä ja keräämällä ne kokoomanäytteeksi. Isoista kasoista pitää ottaa näytteet vähintään 30 cm:n syvyisistä kuopista, sillä pintakerros koostuu pienikokoisista kappaleista 30 senttimetrin syvyyteen asti painavamman aineksen ollessa kasan reunoilla.¹⁵

3.3 Variogrammin hyödyntäminen näytteenottostrategian laatimisessa

Variogrammia voidaan hyödyntää suunniteltaessa prosessinäytteenoton näytteenottotiheyttä ja näytekokoa.^{13 ss. 56-74} Variogrammi muodostetaan kuvaamalla esimerkiksi lannoitetuotantoprosessin tuotteen pitoisuudet näytteenoton viiveen funktiona. Ensimmäinen näyte otetaan mielivaltaisena ajanhetkenä. Sen jälkeen otetaan tasavälein näytteitä, analysoidaan jokainen ja kuvataan pitoisuudet viiveen aloitushetken funktiona.

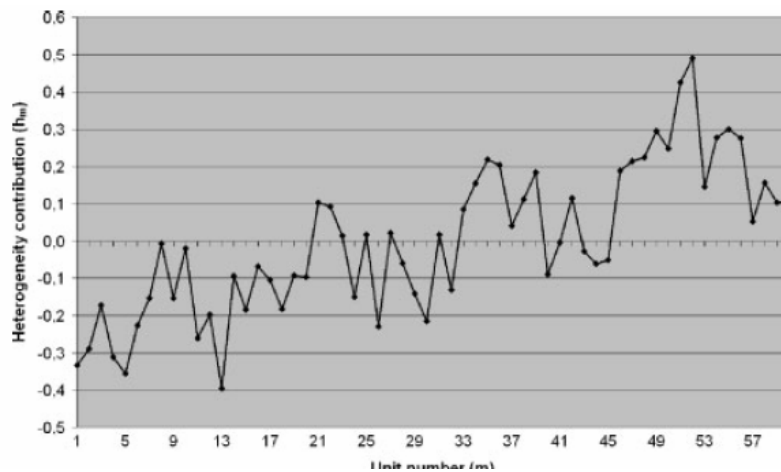
Esimerkiksi jos 8 näytettä on otettu kahden minuutin välein niin voidaan laskea 7 eri erotusta kahden peräkkäisen näytteen välillä (kuva 3a). Neljän minuutin aikavälillä saadaan 6 kpl (kuva 3b), kuuden minuutin aikavälillä 5 kpl (kuva 3c) ja lopulta 14 minuutin aikavälillä 1 kpl mittapisteitä. (kuva 3d)



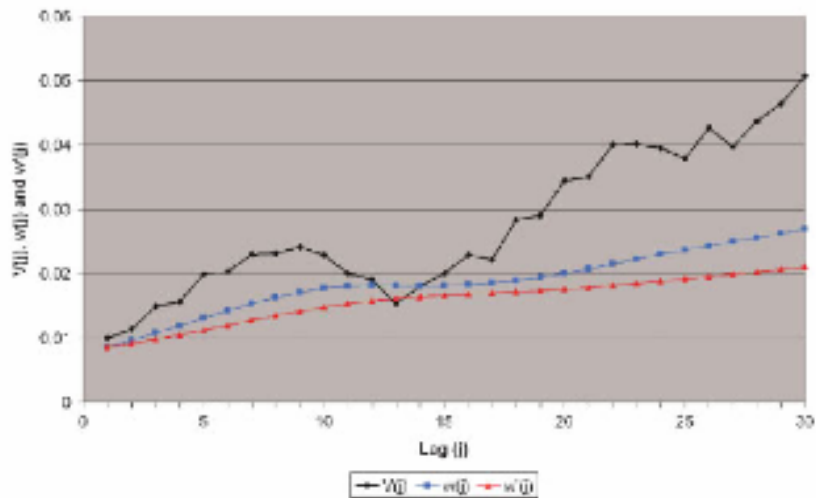
Kuva 3. Variogrammin laatimista varten otettavat näytteet.¹⁹

Petersen ja Esbensen¹⁹ suorittivat näytteenottokokeen tehtaalla, joka valmistaa kolmesta komponentista koostuvaa seosta. Prosessista otettiin yhden tunnin aikana 60 näytettä minuutin välein ja mitattiin arvokkaimman komponentin pitoisuutta prosentteina.

He esittivät tuloksista graafisesti jokaisen näytteen pitoisuuden ja edelleen variogrammin. Variogrammista (kuva 4b) havaittiin pitoisuuden jaksollisuus 13 minuutin välein mitä oli vaikea havaita kuvaajasta 4a.



Kuva 4a. 60 näytteen massa sekä arvokkaan komponentin pitoisuus [%].¹⁹



Kuva 4b. Variogrammi piirretty samasta aineistosta.¹⁹

3.4 Näytteenottoteoriat

3.4.1 Näytteenoton ideaalimalli

Ideaalimallin lähtökohtana on olettaus näytteenottomenetelmän virheettömyydestä¹⁵, jolloin tapa, jolla näyte otetaan, on ideaalinen. Tämä ei kuitenkaan merkitse sitä, että näyte olisi virheetön, sillä näytteenottoon liittyy aina materiaalin heterogeenisyydestä johtuva ns. perusvirhe.¹⁶

Ideaalimallissa oletetaan, että näyte otetaan osanäytteinä eli näyte leikataan massavirrasta lyhyen ajan aikana, jolloin jatkuvaan näytteenottoon liittyvä systemaattisen virheen vaara pienenee. Tällöin lasketaan yhteen massavirtauksen arvoja lyhyin aikaväleihin virtauksen alkamisesta siihen asti kunnes massa ohittaa näytteenottopaikan. Aikaväli oletetaan niin lyhyeksi, että sitä voidaan käsitellä yhteenlaskuissa pisteenä. Silloin myös mielivaltaisella ajanhetkellä otettujen näytteiden massat voidaan käsitellä yhteenlaskuissa funktion arvoina. Edelleen osanäytteiden massat voidaan laskea yhteen ja ideaalisesti summa on yhtä suuri kuin otetun näytteen massa. Tarkastelun kohteena on komponentin A pitoisuus ja näyte kerätään lyhyen aikavälin aikana. Massavirtaus yksittäisellä ajanhetkellä lasketaan kertomalla A:n pitoisuus sen hetkellä massavirtauksella ja näin poistetaan painotusvirhe. Näytteen A pitoisuus voidaan laskea jakamalla A:n massavirtauksen summa aikaväliltä

kokonaismassavirtauksen summalla samalta aikaväliltä. Näyte on nyt ideaalinen ja näytteenottovirheen suuruus on A:n pitoisuus näytteessä-A:n pitoisuus massavirrassa ja riippuu keskimääräisestä pitoisuudesta ja massavirtauksesta näytteenottoajanhetkellä.

3.4.2 Gy`n teoria

Gy`n¹³ lähinnä kokeelliselta pohjalta kehittämä teoria näytteenoton perushajonnan määrittämiseksi poikkeaa muista näytteenottoteorioista, koska se ottaa huomioon partikkelimuodon, partikkelikokojakauman, puhtaaksijauhautumisasteen sekä komponenttien pitoisuus- ja tiheyserot, mutta silti yhtälön johto perustuu binomijakaumaan. Teorian kulmakivenä on oletus, että materiaali on täysin sekoittunutta ja että itse näytteenottotapahtuma on täysin virheetön. Lisäksi oletetaan, että jokaisella yksittäisellä partikkelilla on yhtä suuri todennäköisyys tulla valituksi näytteeseen. Teoriassa on tärkeää ajatus kriittisen komponentin vapautumista kun materiaali hienonnetaan riittävän pienikokoiseksi.

Näytteenoton perushajonnan yhtälöiksi partikkelimaiselle materiaalille pätee:

$$s_{NO} = \left(\frac{1}{M_S} - \frac{1}{M_L} \right) * Cd^3, \quad (2)$$

missä

M_S = näytteen massa

M_L = koko tutkittavan materiaalierän massa

C = näytteenottovakio

d = seulakoko, joka läpäisee noin 95 % materiaalista.^{13 ss. 258}

Yleensä partikkelimaisen materiaalin näytteenotossa yksittäisen primäärinäytteen koko on mitätön verrattuna kokonaismateriaalimäärään, jolloin yhtälö saa yksinkertaisemman muodon:

$$s_{NO} = \frac{Cd^3}{M}. \quad (3)$$

Näytevakio C on neljän materiaalista riippuvan tekijän tulo^{13 ss. 259-263}

$$C = fg\beta c, \quad (4)$$

missä

f = partikkelimuototekijä

g = raekokojakaumatekijä

β = puhtaaksijauhautumistekijä

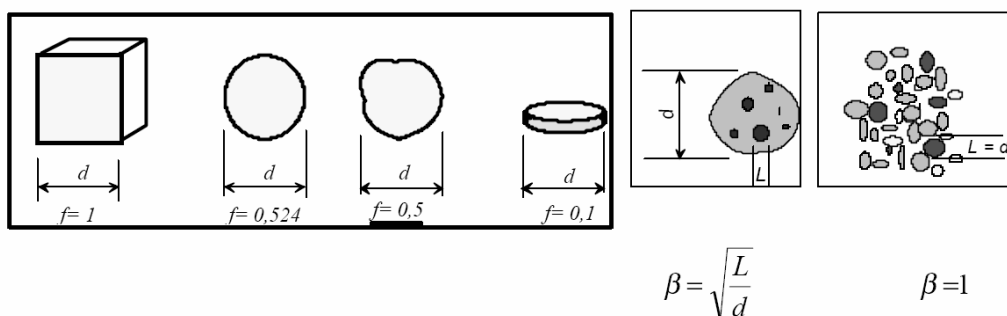
c = mineraalilaatutekijä.

Partikkelimuototekijä f ottaa huomioon partikkelien muodon vaikutuksen. Se vertaa erimuotoisten kappaleiden tilavuutta kappaleen halkaisijan sivunpituuden omaavan kuution tilavuuteen. Teoreettisesti f voi saada arvoja väliltä 0-1, jolloin lähellä nollaa ovat ohuet levymäiset mineraalit ja suurimmat arvot saavat kuidut ja neulamaiset mineraalit.

Puhtaaksijauhautumistekijä β ottaa huomioon kriittisen komponentin vapausasteen materiaalissa. β saa arvoja on nollan ja ykkösen väliltä ja on yksi, jos komponentti esiintyy täysin vapaina rakeina. L :n määrittämiseksi täytyy tietää tai arvioida raekoko L , jolla komponentti esiintyy vapaina rakeina. Tällöin L saadaan lasketuksi kaavasta

$$\beta = \sqrt{\frac{L}{d}}, \quad (5)$$

eli puhtaaksijauhautumistekijä määritellään raekoon, jolla kriittinen komponentti on vapaina rakeina ja seulakoon, joka läpäisee 95 % materiaalista, osamäärän neliöjuurena (kuva 5).



Kuva 5. Arvioita partikkelimuototekijän, f , ja puhtaaksijauhaantumistekijän, β , arvoille.¹⁶

Raekokojakaumatekijä g ottaa huomioon näytteeseen tulevien partikkeleiden samankokoisuuden. g saa arvoja väliltä 0-1 ja on 1, jos partikkelit ovat samankokoisia. g :n

arvo voidaan määrittää kokeellisesti seula-analyysin avulla, jossa määritetään seulakoot, joiden läpi pääsee noin 95 % ja 5 % näytettä tai painottamalla eri kokoon seulottujen fraktioiden osuutta niiden suhteellisella paino-osuudella. Jotta suhteen voisi määrittää tarkasti pitäisi seuloja olla saatavilla suuri valikoima. Varsinkin pölymäisen materiaalin tarkka raekokojakaumatekijän määrittäminen on vaikeaa.

Mineraalilaatutekijä c ottaa huomioon pitoisuustason ja tiheyserojen vaikutuksen näytevakioiden. Se voi saada hyvin vaihtelevia arvoja, mutta useimmissa tapauksissa se on määrättävissä riittävällä tarkkuudella seuraavalla kaavalla

$$\left[\left(\frac{\left(\frac{1-a}{\alpha} \right)^2}{\frac{a}{\alpha}} \right) \right] * \rho_M + \left(\frac{1-a}{\alpha} \right) * \rho_m, \quad (6)$$

missä

a = kriittisen komponentin keskimääräinen pitoisuus koko materiaalissa

α = kriittisen komponentin pitoisuus näytteessä

ρ_M = näytteen keskimääräinen tiheys

ρ_m = kokonaismateriaalin keskimääräinen tiheys.

Teorian mukaan voidaan laskea näytteenoton perushajonta ja raekoko, johon näyte tulee pienentää kun näytekoko on kiinnitetty. Toisaalta tarvittava miniminäytekoko voidaan laskea kun luotettavuustaso ja raekoko kiinnitetään.^{13 ss. 264-266} Lisäksi teoria soveltuu hyvin näytteenotto- ja käsittelyketjujen suunnitteluun ja optimointiin, koska sen avulla voidaan arvioida myös näytekoon pienennyksen aiheuttama virhe.^{15,16} SAMPEX-tietokoneohjelman, joka perustuu Gy'n teoriaan, avulla voidaan ratkaista näytteenoton ongelmia, kuten seuraavasta kuvitteellisesta esimerkistä käy ilmi.¹⁶

Ammoniumsulfaattilannoitteeseen, tiheys $1,7 \text{ g/cm}^3$, sekoitettiin kuparisulfaattia niin paljon, että lannoitteen Cu-pitoisuus oli keskimäärin $0,020 \%$. Kuparisulfaatin tiheys oli $2,28 \text{ g/cm}^3$, raekoko $0,2 \text{ mm}$ ja kuparipitoisuus 25% . Lannoite rakeistettiin $5-8 \text{ mm:n}$ kokoisiksi partikkeleiksi. Partikkelimuototekijäksi f estimoidaan $0,5$ (keskimääräinen arvo) ja raekokotekijäksi g $0,25$. 5 kg:n näytteestä valmistetaan analyysinäyte kolmessa vaiheessa (5

kg→0,5 kg→50 g→1 g) pienentäen joka vaiheessa näytteen raekokoa. Analyysin suhteellinen keskihajonta kiinnitettiin yhteen prosenttiin ja määrittämisen keskihajonta neljään prosenttiin ja syötettiin arvot ohjelmaan. Laskun mukaan ensimmäisessä vaiheessa näyte on pienennettävä alle 1,25 mm:n, toisessa alle 0,497 mm:n ja kolmannessa vaiheessa alle 0,113 mm:n raekokoon. Näytteenoton suhteellinen keskihajonta oli joka vaiheessa 2,24 % (kuva 6).

```

** SAMPEX ** FUNCTION 1 = INITIALIZATION, ENTER INITIAL DATA **
** COMPUTE SAMPLING CONSTANT C **
CONC. OF THE COMPONENT OF INTEREST IN PURE COMPOUND (alpha) = 25
AVERAGE CONCENTRATION OF THE COMPONENT OF INTEREST (a) = .02
DENSITY OF THE PURE COMPONENT (g/cm^3) = 2.28
DENSITY OF SAMPLE MATRIX (g/cm^3) = 1.7
PARTICLE SHAPE FACTOR f = .5
PARTICLE SIZE RANGE FACTOR g = .25
** SAMPEX ** FUNCTION 5 = MULTI-STAGE SAMPLING *****
= sampling in several steps *****
3. Particle sizes for predetermined sample sizes
ENTER THE LIBERATION SIZE L OF THE MATERIAL (mm) = .2
ENTER NUMBER OF SAMPLING STEPS N (1...8) = 3
ENTER SIZE OF THE LOT M' (g) = 5000

+----- THE OPTIMUM PARTICLE SIZES OF MULTI-STAGE SAMPLING -----+
|STEP 1: 1.25 mm Sample size = 500 g |
|STEP 2: 0.497 mm Sample size = 50 g |
|STEP 3: 0.113 mm Sample size = 1 g |
+-----+
RELATIVE STANDARD DEVIATION OF EACH SAMPLING STEP = 2.24 %
REL. STAND. DEV. OF ANALYSIS (No. of parallel determinations= 1) = 1 %
TOTAL RELATIVE STANDARD DEVIATION = 4 %
Do You wish to run again with different estimates for stds (Y/N) = ?N

```

Kuva 6. Laskuesimerkin ratkaisu SAMPEX-ohjelmalla.¹⁶

Edellä esitetyn teorian avulla saadut tulokset ovat teoreettisia minimiarvoja näytteenoton perushajonnalle ja niissä ei ole otettu huomioon mahdollisen systemaattisen virheen olemassaoloa.¹⁵ Jos materiaali on pahasti lajittunutta, niin perushajonnan yhtälöön tulee mukaan lajittumisen aiheuttama varianssitermi^{13 ss.224}, jolloin saadaan

$$s^2_{KOK} = s^2_{NO} + \epsilon \gamma s^2_{NO} = s^2_{NO} + s^2_{SEG}, \quad (7)$$

missä

s_{KOK} = näytteenoton kokonaisstandardipoikkeama

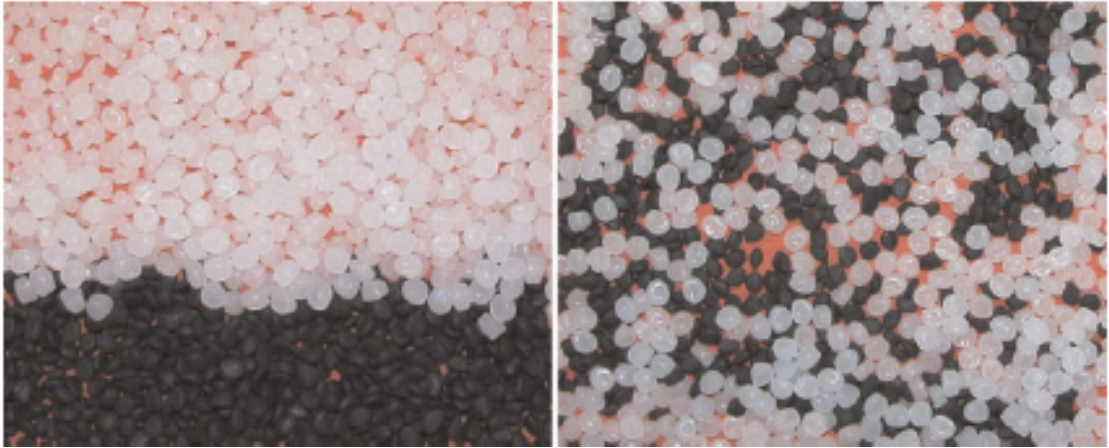
s_{NO} = näytteenoton standardipoikkeama laskettuna yhtälöstä 9

ϵ = lajittumistekijä

γ = ryhmätekijä

s_{SEG} = lajittumisesta johtuva standardipoikkeama

Kaavassa ryhmätekijä saa suuren arvon, kun osanäytteeseen otetaan kerralla paljon partikkeleita eli se riippuu suoraan niiden lukumäärästä. Lajittumistekijä puolestaan voi saada arvoja väliltä 0-1 siten että sekoittuneeksi katsottu materiaali saa arvon 0 ja täysin lajittunut arvon 1, mitä havainnollistetaan kuvassa 7.



Kuva 7. Kahden komponentin seos. Vasemmalla lähes täydellisesti lajittunut ($\epsilon \sim 1$), oikealla sekoittunut seos ($\epsilon \sim 0$).¹⁹

Materiaalin lajittumisesta aiheutuva hajonta voidaan approksimoida yhtä suureksi kuin näytteenoton perushajonta ja jotta ryhmätekijätermi saataisiin mahdollisimman pieneksi, kannattaa annettu näytemäärä ottaa mieluummin useana pienenä kuin muutamana suurena näytteenä.¹³

Edellä esitetyt Gy'n teoriat soveltuvat ainoastaan pitoisuusmääritysten hajonnan estimointiin, eikä niitä näin ollen voi soveltaa esimerkiksi partikkelikokojakauman määritysten yhteydessä.¹⁵

3.4.3 Muita näytteenottoteorioita

3.4.3.1 Benedetti-Pichlerin teoria

Binomijakaumaan perustuva teorian¹⁵ mukaan näytteenottovirhe riippuu vain partikkelien lukumäärästä. Siinä oletetaan näytteenottokohteen sisältävän vain kahdenlaisia komponentteja, joiden lukumäärä pystytään arvioimaan näytteessä. Edelleen voidaan laskea suhteellinen keskihajonta kuvaamaan näytteenoton perushajonnan suuruutta, joka on

tietyllä näyttekoolla sitä suurempi mitä pienempi on kriittisen komponentin pitoisuus. Laajennetussa teoriassa otetaan huomioon binäärisen seoksen kummankin komponentin pitoisuudet ja tiheydet. Teorian vaativien oletusten takia ei tätä teoriaa ole järkevää soveltaa partikkelimaisen materiaalin näytteenottoon.

3.4.3.2 Nichollsin teoria

Nichollsin teoriassa¹⁵ otetaan suuresta kokonaisnäytteestä vain murto-osa kemiallista analyysiä varten. Teoria on lähellä Benedetti-Pichlerin menetelmää, mutta siinä otetaan lisäksi huomioon epätäydellisen sekoituksen vaikutus näytteenottovirheeseen. Oletuksena on esteetön pääsy kriittiseen komponenttiin, jota on vähän koko materiaalissa ja jonka raekoko on pienempi kuin muun materiaalin. Tällöin näytteenkäsittelyn ensimmäisenä vaatimuksena on koko näytteen jauhaminen sellaiseen hienouteen, että sen maksimiraekoko on pienempi kuin kriittisen komponentin alkuperäinen raekoko.

Nicholls on tehnyt kaavan näytteenoton keskihajonnalle, jonka suuruus riippuu kriittisen komponentin pitoisuudesta alkuperäisessä näytteessä, kokonaisnäytteen koon suhteesta näytteen partikkelikokoon sekä osanäytteen koosta. Kaavassa oletetaan partikkelien sekoittuneen täydellisesti. Todellisuudessa näin harvoin on ja hän on korjannut yhtälöä lisäämällä siihen sekoituskertoimen λ , jonka arvoja hän on määrittänyt kokeellisesti seuraavasti:

$\lambda = 1$ ideaalisekoitukselle

$\lambda = 100$ erittäin hyvälle sekoitukselle

$\lambda = 400$ normaalille sekoitukselle

$\lambda = 1000$ huonolle sekoitukselle

Kuvitteellisessa tilanteessa, jossa kriittisen komponentin tilavuus on 1 %:n näytteen kokonaistilavuudesta, saadaan näytteenoton tarkkuudeksi 0,03 % ideaalisekoituksella, 0,3 % hyvällä sekoituksella, 0,6 % normaalilla ja 1 % huonolla sekoituksella.

Nichollsin teoriasta poiketen Ingamells ja Switzer ovat ehdottaneet että tarvittava primäärinäytteen koko voidaan laskea jakamalla näytteenottovakio näytteenoton suhteellisella standardipoikkeamalla [%], joka määritetään kokeellisesti erikseen tietyntyyppiselle materiaalille.²⁰ Näytteenottovakio vastaa sitä massaa, joka rajoittaa näytteenoton epävarmuuden yhteen prosenttiin 68 % luotettavuustasolla.

3.5 Prosessinäytteenottomenetelmät sovellettuna partikkelimaiselle materiaalille

Menetelmät eroavat toisistaan näytteenottokohteen jakamisessa osiin ja näytteenottoajankohkien valitsemisessa joko satunnaisesti tai systemaattisesti.

3.5.1 Satunnaisnäytteenotto

Yksinkertaisin näytteenottomenetelmä on satunnaisnäytteenotto, jossa nimensä mukaan näytteeseen valittavat osat otetaan satunnaisesti. Sitä käytetään silloin, kun etukäteistietoa tutkittavasta materiaalista on vähän.¹⁵ Käsinäytteenotossa inhimilliset tekijät ja varsinkin näytteenottajan subjektiivinen päätös siitä, mitkä osat otetaan mukaan aiheuttavat sen, ettei näyte välttämättä olekaan satunnainen. Näytteenottovirheen standardipoikkeama satunnaisnäytteenotolle on

$$s_{NO} = \frac{\delta_s}{\sqrt{n}} \quad (8)$$

eli materiaalin todellinen hajonta ilmaistuna standardipoikkeamana jaettuna näytteessä olevien osanäytteiden lukumäärän neliöjuurella.¹⁵

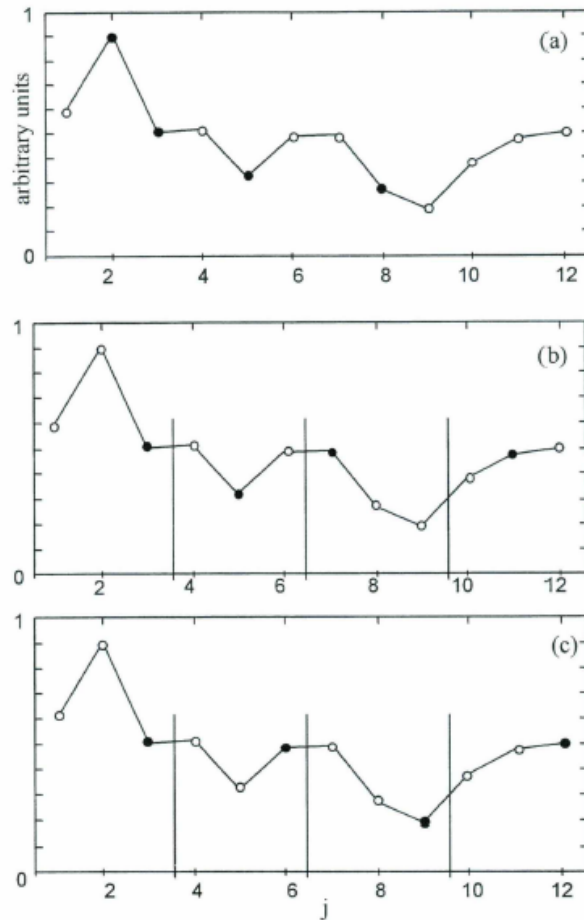
3.5.2 Systemaattinen näytteenotto

Kun osanäytteet otetaan etukäteen määrätyin välein on kyseessä systemaattinen näytteenotto.¹⁵ Näytteenottotiheys sidotaan yleensä aikaan tai massaan.¹⁴ Tekniikan kehittyminen on mahdollistanut systemaattisen näytteenoton periaatteiden mukaan toimivien automaattisen näytteenottimien kehityksen.

Etuja satunnaisnäytteenottoon verrattuna on se, että materiaalin lajittumisesta aiheutuvaa virhettä näytteen koostumukseen voidaan vähentää. Toiseksi näytteet otetaan tavallisesti koko materiaalin kattavalta alueelta.¹⁵ Systemaattinen näytteenotto soveltuu hyvin silloin,

kun tiedetään ennalta materiaalin koostumuksesta ja pitoisuuksien vaihtelusta.¹⁵ Näytteenottovirheen standardipoikkeama systemaattiselle näytteenotolle lasketaan samalla tavalla kuin satunnaisnäytteenotolle.

Ositetussa systemaattisessa näytteenotossa osanäytteet otetaan tietyn ajanjakson sisällä tavallisesti tasavälein. Menetelmää on käytetty yleisesti partikkelimaisen materiaalin näytteenottoon. Ongelmana on materiaalivirtauksen jaksolliset muutokset mikäli ne sattuvat samaan aikaan näytteenottohetken kanssa. Jos prosessissa havaitaan jaksollisuutta, pitäisi näytteet ottaa ositetulla satunnaisnäytteenotolla.¹⁴ Siinä valitaan pituudeltaan yhtäsuuret ajanjaksot joiden sisältä näyte otetaan satunnaisina ajankohtina. Monta osittaista satunnaisnäytettä kuvaa alkuperäistä materiaalia paremmin kuin kokonaan satunnaisnäytteinä otetut näytteet.¹⁴ Kuvassa 8 on havainnollistettu näytteeseen kerättäviä yksilöitä prosessinäytteenotossa eri näytteenottomenetelmillä.

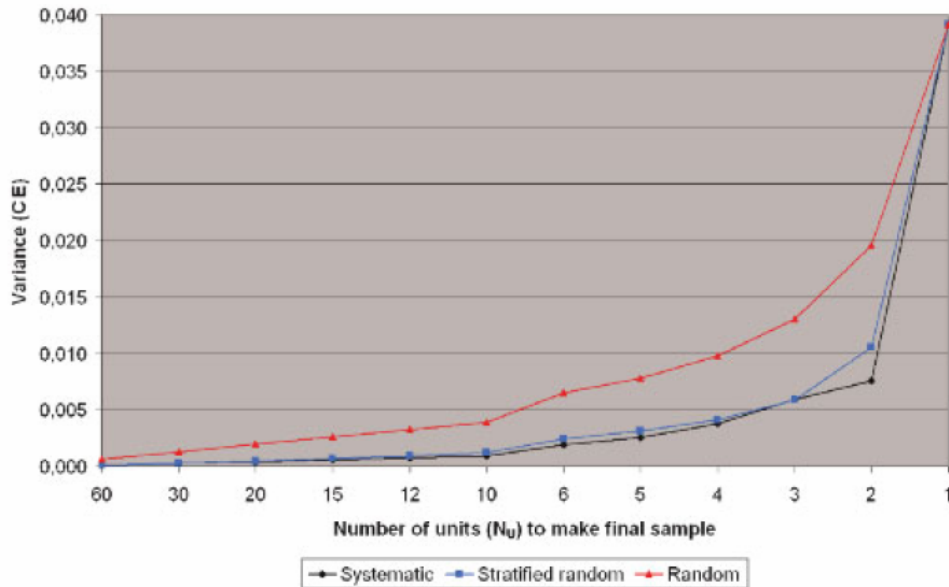


Kuva 8. a) satunnaisnäytteenotolla b) ositetulla satunnaisnäytteenotolla ja c) ositetulla systemaattisella näytteenotolla otetut 4 näytettä, jotka on merkattu tummille palloilla. b)- ja c)-kohdissa näytteenottokohde on jaettu neljään kolme kappaletta sisältävään osioon, jonka jokaisen sisältä valitaan yksi kappale näytteeseen.²¹

3.5.3 Näytteenottomenetelmien vertailu

Edellä mainitussa Petersenin ja Esbensenin kokeessa¹⁹ saatiin systemaattisella näytteenotolla juuri ja juuri pienin absoluuttinen standardipoikkeama, mutta koska prosessissa havaittiin jaksollisuutta, todettiin osittainen satunnaisnäytteenotto parhaaksi.¹⁹ Absoluuttinen standardipoikkeama pieneni kolmesta prosentista (yhden näytteen sisäinen poikkeama) noin puoleen prosenttiin, kun kokoomanäyte muodostettiin kymmenestä osanäytteestä (kuva 9). He ehdottivat tehtaalte 10 näytteen ottamista tunnin aikana jakamalla tunnin kymmeneen kuuden minuutin jaksoon, jonka sisällä näyte otetaan satunnaisena ajankohtana. Kerran tunnissa kerätään koko määrä, yhdistetään

kokoomanäytteeksi ja jaetaan analyysiä varten. Haluttaessa pienempää varianssia pitoisuuksiin voidaan ottaa 30 näytettä tunnissa kahden minuutin välein.



Kuva 9. Absoluuttinen standardipoikkeama 99,7% luotettavuustasolla kokoomanäytteen osanäytteiden lukumäärän funktiona eri näytteenottomenetelmillä.¹⁹

3.6 Osanäytteen koko ja lukumäärä

3.6.1 Osanäytteen koko

Tyypillisesti partikkelimaisesta materiaalista otetaan prosessista niin sanottu primäärinäyte kooltaan kilogrammoja (kuva 1). Tällaisen määrän analysoiminen on työlästä ja kallista. Jotta saataisiin tietoa materiaalin keskimääräisistä metallipitoisuuksista, otetaan osanäytteitä ja kootaan ne kokoomanäytteiksi. Jotta osanäyte edustaisi mahdollisimman hyvin tutkittavaa materiaalia, on sen oltava tarpeeksi suuri. Jos näytteen halutaan sisältävän esimerkiksi 100 partikkelia, niin suurikokoista raekokoja olevaa materiaalia pitää ottaa osanäytteeseen enemmän kuin pienikokoista raekokoja olevaa materiaalia. Osanäytteen kokoon vaikuttaa lisäksi partikkelien muoto ja jakautuminen, määritettävän aineen keskimääräinen pitoisuus sekä hyväksyttävän virheen suuruus.

Ehdotetut kaavat on laadittu hiilimateriaalin näytteenottoon ja ne todennäköisesti aliarvioivat osanäytteen koon karkeamman materiaalin, jonka raekoko on yli 5 mm, osalta.

Idealisesti massan laskemisessa pitäisi ottaa huomioon materiaalin isoimpien partikkelien tilavuus.¹⁴ Kaavoissa osanäytteen koon riippuvuus näytteen maksimiraekoosta sekä suurimpaa raekokoa olevien partikkelien massasta on lineaarinen ja rajoittuu vain pienelle partikkelikokoalueelle.¹⁵ Edellinen määritellään seulan silmäkokona, josta maksimissaan 5 % materiaalista ei mahdu läpi.¹⁴

Lasketaan kolmella kaavaehdotelmalla osanäytteen massa olettaen että materiaalin suurin partikkelikoko on 5 mm (15 mm keskimmäisen kaavan kohdassa b) ja viimeisessä kaavassa lisäksi että suurimmat partikkelit ovat kuution muotoisia kuparipaloja, joiden tiheys on 9 g/cm³ (kuparin ominaispaino).

$$\Delta m(t) = 1000 * (0,5 \text{ cm} * 0,5 \text{ cm} * 0,5 \text{ cm}) * 9 \text{ g/cm}^3 = 1125 \text{ g}$$

Taulukko 2. Minimi osanäytteen massat laskettu kolmella eri kaavaehdotelmalla [g]

	ISO1988 ¹⁴	BS 1017 ¹⁵	Merks ¹⁴
$\Delta m[\text{g}]$	300 ^a	300 ^a	1125 ^c
		900 ^b	

$$^a \Delta m = 0,06d * d(t) \tag{9}$$

$$^b \Delta m = 7,2 * \left(\frac{d(t)}{120} \right), \text{ kun } d(t) > 120 \text{ mm} \tag{10}$$

$$^c \Delta m = 1000 \Delta m(t), \text{ missä} \tag{11}$$

$\Delta m(t)$ = suurimpaa raekokoa olevien partikkelien massa [kg]

$d(t)$ = näytteen maksimiraekoko [mm]

3.6.2 Osanäytteiden lukumäärä

Tuloksien hajonnan pienemiseen vaikuttaa enemmänkin osanäytteiden lukumäärän lisääminen.¹⁵ Ottamalla useampia osanäytteitä alkavat osanäytteiden keskiarvot lähenemään toisiaan ja niiden välinen vaihtelu pienentyä. Jo pienikin kasvu osanäytteiden lukumäärässä voi nostaa tuntuvasti näytteenoton tarkkuutta (kuva 6). Jos koko kerättävän näytemäärän massa on vakio, niin se kannattaisi ottaa mieluummin usealla pienellä kuin muutamalla suurella osanäytteellä.²²

Osanäytteet kannattaa yhdistää kokoomanäytteeksi. Mitä suurempi kokoomanäyte on, sitä enemmän sitä täytyy pienentää eri vaiheissa analyysinäytteeksi. Taloudellisesti ajateltuna osanäytteiden määrän tulisi olla mahdollisimman vähäinen, toisaalta tilastollinen tarkkuus paranee osanäytteiden lukumäärän kasvaessa. Silloin on pohdittava mitkä ovat taloudelliset resurssit näytteenotolle ja mikä on lisähyöty siitä, että otetaan lisää osanäytteitä. Erillisnäytteiden määrän kasvattaminen tarkoittaa enemmän näytteen liuotuksia ja mittauksia laboratoriossa ja siten kustannusten nousua. Toisaalta kuparipitoisessa murskatussa romussa on metalleja paikoitellen hyvinkin paljon ja niiden taloudellinen arvo suuri, jolloin osanäytteiden lisäämiseen kohdistetut rahat maksavat todennäköisesti itsensä takaisin, kun niiden ansiosta tieto metallipitoisuuksista tarkentuu.

Smith ja James¹⁵ ovat arvioineet tarvittavien osanäytteiden määrää. Heidän mukaan se voidaan laskea seuraavalla kaavalla

$$E_s = \frac{\pm ts}{\sqrt{n}} \leftrightarrow n = \left(\frac{ts}{E_s} \right)^2, \quad (12)$$

missä

n = osanäytteiden lukumäärä

t = t-jakauman testisuureen arvo halutulla luottamustasolla vapausastein $n-1$

s = näytteenoton varianssi [%]

E_s = haluttu tarkkuus keskiarvolle [%]

Lasketaan osanäytteiden lukumäärä n 95 % luottamuvälillä käyttäen t-testisuureen arvona 1,96 kun s on 10 % ja E_s on 5 %.

$$n = \left(\frac{1,96 * 10}{5} \right)^2 = 15$$

Tarvittavien osanäytteiden lukumäärä on 61 ja 138 kun arvioidaan näytteenoton varianssin olevan 20 ja 30 % tässä järjestyksessä. Lukumäärän riippuvuus näytteenoton varianssista ei ole lineaarista vaan pikemminkin neliöllinen.

3.6.3 Näytteenoton hajonnan riippuvuus osanäytteiden lukumäärästä

Visman on kokeellisten ja teoreettisten tarkastelujen pohjalta päätyneet johtopäätökseen, että näytteenoton varianssi riippuu osanäytteen painosta ja osanäytteiden lukumäärästä seuraavasti:

$$s^2 = \frac{A}{wn} + \frac{B}{n}, \quad (13)$$

missä

A = satunnaisvaihteluja aiheuttava vakio

B = materiaalin lajittumisesta aiheutuva vakio

w = osanäytteen paino [g]

n = osanäytteiden lukumäärä

wn = W = koko näytteen paino [g]¹⁵

Näytteenottovirheen suuruutta kuvaavat vakiot A ja B, joiden lukuarvot voidaan estimoida joko materiaalin koostumuksen perusteella tai erityisesti niiden määrittämiseen suunnitellulla testillä.¹⁵ Testissä otetaan 2 sarjaa yksittäisiä näytteitä, joista saadaan estimaatti kokonaisvariانسsille s_{KOK} . Tuloksista voidaan laskea maksimiestimaatit vakioille A ja B. Esimerkiksi jos otetaan 60 kpl 300 g:n osanäytteitä ja arvioidaan näytteenoton epävarmuuden olevan 20 % niin kertoimien A ja B maksimiarviot ovat kaavalla 13 laskettuna

$$\begin{aligned} 20 &= \frac{A}{300 \cdot 60} + \frac{B}{60} \rightarrow A + 300B = 360000 \\ \rightarrow A &= 360000 - 300B \\ B &= 1200 - \frac{1}{300}A \end{aligned}$$

Näytteenoton varianssi koostuu siis materiaalin koostumuksen satunnaisvaihtelujen aiheuttamasta virheestä ja materiaalin lajittumisesta aiheutuvasta virheestä. Vismanin yhtälöillä voidaan estimoida näytteenottovirheen suuruutta erikokoisilla osanäytteillä ja eri osanäytteiden lukumäärillä. Huomattavaa on se, että homogeenisella materiaalilla aineksen erilaisuudesta johtuva termi B on pieni. Siten termistä B/n tulee pieni jolloin näytteenottovirhe on kääntäen verrannollinen primäärinäytteen massaan. Teorian mukaan osanäytteen suuruus ei vaikuta näytteenoton tarkkuuteen ja näytteenoton tarkkuutta voidaan parantaa vain ottamalla paljon osanäytteitä. Duncanin¹⁵ mukaan materiaalin

heterogeenisuudesta johtuva varianssi riippuu osanäytteiden koosta. Hänen mielestään Vismanin teorian mukaan suurien näytemäärien käyttäminen tuottaa liian suurta virhettä ja vastaavasti pienet näytemäärät liian pientä virhettä.

3.7 Näytteenoton tilastollinen tarkastelu

3.7.1 Kokonais- ja näytteenoton varianssi

Gy jaottelee analyttisen määrittelyn virheet niiden syiden mukaan näytteenoton kokonaisvirheeseen, varsinaisen analyysivaiheen virheeseen ja painotusvirheeseen (kuva 10).^{13 ss. 339} Analyysivaiheen virhe sisältää mittaustapahtuman virheet, joihin kuuluvat laitteen kalibroinnista ja herkkyydestä, taustasta ja mittauskohinasta aiheutuvat virheet. Näytteen analysointiketjussa näytteenotto on tärkeä vaihe ja onnistunut näytteenvalmistus sekä mittaus ei pysty enää korjaamaan näytteenoton virheen vaikutusta analyysituloksiin. Siksi pitäisikin pienentää näytteenottoon liittyvää virhettä, jotta päästäisiin tarkempiin analyysituloksiin. Kokeellisessa osassa on laskettu kokonaisepävarmuus elektroniikkaromun analyttiselle määrittelyketjulle.

Kokonaisvarienssi koostuu näytteenoton, näytteenvalmistuksen sekä mittauksen variansseista.^{17 ss. 79} Kun mittausvarienssi on alle kymmenesosa näytteenoton varianssista, ei mittausmenetelmää enää kannata parantaa väkisin. Partikkelimaisen materiaalin heterogeenisuuden (ks. perusvirhe- sekä ryhmittymis ja lajittumisvirhe) takia näytteenoton varianssi riippuu osanäytteen koosta.¹⁷ Sen komponentit pienenevät käänteisesti osanäytteen määrää lisättäessä.¹⁴ Siksi osanäytteitä pitäisi ottaa paljon, pienentää ne mahdollimman hienoksi, sekoittaa hyvin ja yhdistää kokoomänäytteeksi.

3.7.2 Virheet

3.7.2.1 Satunnais- ja systemaattiset virheet

Näytteenottovirheet voidaan jaotella niiden luonteen perusteella satunnaisiin ja systemaattisiin virheisiin, joiden erona on se, että satunnaisvirheiden hajonta lähestyy nollaa näyteköön kasvaessa, mutta systemaattisen virheen hajonta pysyy ennallaan.^{13 ss. 4}

Edellisessä tapauksessa erilaiset kappaleet päätyvät näytteeseen satunnaisesti mutta jälkimmäisessä näytteenotin systemaattisesti kerää tietynmuotoisia, massaisia tai kokoisia kappaleita enemmän, mikä voi johtua väärinsuunnittelusta näytteenottimesta. Lisäksi prosessin jaksollisuus voi tuottaa systemaattista virhettä.

3.7.2.2 Näytteenoton kokonaisvirhe

Näytteenoton kokonaisvirhe aiheutuu näytteenottokohteen heterogeenisyydestä sekä preparointivirheistä, joihin luetaan kaikki näytettä valmistettaessa näytteeseen kohdistuvat virhetekijät kuten kontaminaatio, haihtuminen ja absorboituminen sekä adsorboituminen.¹³ ss. 338-350 Gy on jakanut virheen useisiin additiivisiin komponentteihin, joista suurin osa voidaan eliminoida tai vähentää käyttämällä oikeita näytteenoton tekniikoita. Näytteenoton kokonaisvirhe minimoituu, mikäli näyte voidaan ottaa vapaasti putoavasta materiaaliavirrasta, jolloin koko virta tulee edustetuksi ja saadaan edustava näyte. Tavoitteena olisi että näyte muodostaisi poikkileikkauksen tutkittavasta materiaalista.

3.7.2.3 Integrointivirhe

Integraatiovirhe syntyy kun lasketaan yhteen eri ajanhetkillä otettujen näytteiden numeerisia arvoja (massoja ja pitoisuuksia), jotka poikkeavat keskiarvosta.¹³ ss. 105-108 Se voidaan jakaa lyhytkestoisen, pitkäkestoisen sekä jaksollisen vaihtelun komponentteihin. Edellisen komponentteja ovat perusvirhe sekä ryhmittymis- ja lajittumisvirhe. Kahden jälkimmäisen suuruutta voidaan arvioida variografisilla kokeilla, joita on sovellettu prosessinäytteenoton näytteenottotiheyteen ja näytteenottomenetelmän valintaan. (kuvat 4a, 4b ja 9)

3.7.2.4 Perusvirhe sekä ryhmittymis- ja lajittumisvirhe

Perusvirhe aiheutuu materiaalin heterogeenisuudesta, ja sitä ei voida poistaa mitenkään.¹³ ss. 246-247 Heterogeenisuus jaetaan luontaiseen ja epätasaisesta jakautumisesta materiaalin sisällä johtuvaan heterogeenisuuteen.¹³ ss. 217-218 Ensimmäistä voidaan pienentää pienentämällä näytettä ja toista vain sekoittamalla huolellisemmin ja käyttämällä oikeaa näytteenottotekniikkaa.¹⁶ Perusvirhe on yleensä pieni ja kasvaa kun materiaalin tiheyserot kasvavat.¹⁵

Ryhmittymis- ja lajittumisvirhe havaitaan esimerkiksi silloin kun materiaalin raskaimmat kappaleet vierivät kuljetinhihnan laidalle ja kevyimmät jäävät hihnan keskelle.¹⁵ Se koostuu ryhmittymis- ja lajittumistekijöistä, joista ensimmäinen riippuu suoraan näytteessä olevien partikkelien määrästä ja jälkimmäinen lajittumisasteesta kuvan 9 mukaisesti. Käytännössä tämän virheen suuruutta ei yritetä arvioida, vaan se otetaan tarvittaessa huomioon varmuuskertoimena, joka on kaksi kertaa perusvirheen suuruinen.

3.7.2.5 Integraatiovirheen arvioiminen variografisesti

Integroimalla prosessista kokeellinen variogrammi voidaan arvioida komponenttien suuruus näytteenottoaikavälien funktiona.^{13 ss. 56} Tällä menetelmällä integraatiovirhe voidaan arvioida satunnais-, ositetulle ja systemaattiselle näytteenoton tekniikoille.

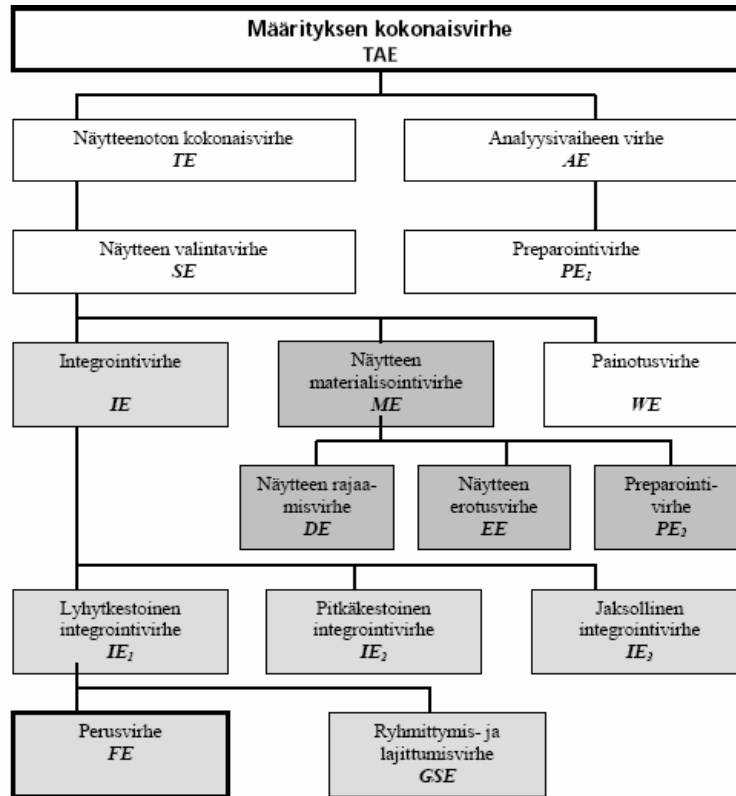
Katemanin ja Müskensin teoriassa systemaattiseen näytteenottoon liittyvä integraatiovirhe on vertailukelpoinen Gy:n teorian systemaattisella ja osittaisella satunnaisnäytteenotolla otetun näytteen virheeseen.²¹ Heikan tutkimuksessa tietokoneohjelmalla simuloitiin kuvitteellisen tuotantoprosessin komponenttien pitoisuudesta ajan funktiona ja muodostettiin variogrammi. Lasketuista yhdistetyistä standardipoikkeamista havaittiin, että Gy:n osittaisella satunnaisnäytteenotolla ja Katemanin ja Müskensin systemaattisella näytteenotolla standardipoikkeamat olivat pienimpiä.

3.7.2.6 Näytteen materialisointivirhe

Mikäli näytteenotin ei ota näytettä ideaalisesti on tuloksena materialisointivirhe^{13 ss. 155-156}, joka koostuu näytteen rajaamisvirheestä, erotusvirheestä sekä preparointivirheestä. Näytteen materialisointivirhe liittyy näytteen erottamiseen tutkittavasta kohteesta. Sen tärkein tekijä on näytteen rajaamisvirhe. Sitä esiintyy kun näytteenottimen seinämät eivät ole suoria vaan ovat taipuneet, mikä vaikuttaa materiaalin kulkemiseen ottimen sisällä.

Näytteen erottamisvirhe ilmenee jos näytteenotin jostain syystä suosii tai hylkii joitain partikkeleita systemaattisesti. Gy on ehdottanut näytteenottimen ominaisuuksia, jotka poistaisivat näytteen erottamisvirheen. Siihen voidaan vaikuttaa näytteenottimen suunnittelulla, jossa optimoitavia tekijöitä ovat keräimen leikkuuaukkojen reunojen muoto,

keräimen nopeus, keräimen suuaukon leveys ja suurin hyväksytty partikkelikoko. Niistä on kerrottu kohdassa Näytteenottimen vaatimukset.



$$TAE = TE + AE + PE + WE$$

$$= \underbrace{FE + GSE + IE_2 + IE_3}_{\text{Integroitivirhe, IE}} + \underbrace{DE + EE + PE_2}_{\text{Materialisointivirhe, ME}} + PE_1 + AE + WE$$

Kuva 10. Analyttisen prosessin kokonaisvirheen varianssin komponenttien jaottelu kun tavoitteena on prosessivirran keskipitoisuuden määrittäminen Gy'n mukaan.¹⁶

Virtauskanavista on käytännössä mahdotonta saada edustavaa pölynäytettä.¹⁶ Pöly pyrkii gravitaatio- ja keskipakoisvoimien ansiosta muodostamaan epätasaisen jakauman, koska kaasun ja kiinteän aineen tiheydet eroavat toisistaan. Hienoin aines tulee usein ylliedustetuksi näytteeseen, sillä se pystyy seuraamaan kaasuvirtausta helpommin kuin raskaat partikkelit. Näytteenmaterialisointivirheiden komponenttien suuruus voidaan teoriassa eliminoida suunnittelemalla näytteenottimien ominaisuudet optimaaliksi.

3.7.2.7 Painotusvirhe

Painotusvirhe määritellään näytteen valitsemisvirheen ja integraatiovirheen erotuksena^{13 ss.}⁹⁰ ja on tyypillisesti aina prosessinäytteenotossa läsnä. Laskettaessa partikkelimaisen materiaalin keskimääräistä pitoisuutta, määritettävän komponentin massavirtausta tai kokonaismassaa tulisi tuloksia painottaa virtausmäärällä, jolla tavallisesti on yhteys kyseisiin ominaisuuksiin. Virhettä voidaan vähentää tasaamalla virtausnopeutta tai lisäämällä näytteiden lukumäärää. Se voidaan käytännössä poistaa käyttämällä näytteenottimia, jotka ottavat aina yhtä suuren massan näytettä. On huomattavaa, että tämä virhe koskee vain keskiarvotuloksia, ei yhden pisteen estimaattia.

3.8 Automaattinen näytteenotto

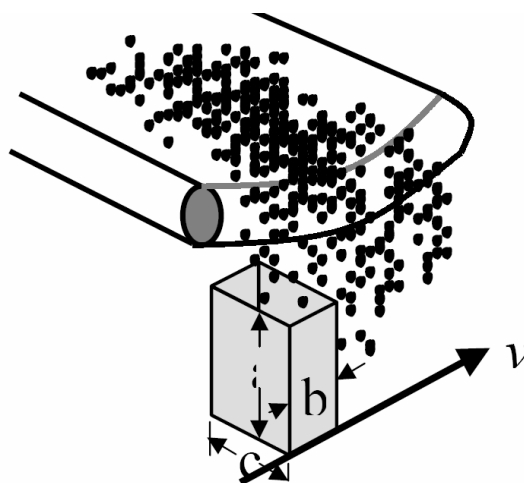
Automaatiikka näytteenotossa tuo etuja käsinäytteenottoon verrattuna. Ensinnäkin analyysin kannalta tulokset ovat yleensä luotettavampia. Otettavat näytemäärät voivat olla suurempia, jolloin päästään parempaan tarkkuuteen. Suurta näytemäärää voidaan jakaa ajamalla näytettä uudestaan kuljetinhihnalla, jonka jälkeen edellistä näytettä pienempi osa päätyy näytteeksi. Näytteenotin ottaa tarkasti ja systemaattisesti näytteitä kun taas henkilö näytteenottajana tuottaa helposti virheitä näytteenottoon johtuen jo pelkästään inhimillisistä virheistä. Kokeneinkin näytteenottaja tekee virheitä esimerkiksi asettaa näytteenottoastian vinoon, jolloin osa materiaalivirrasta ei päädy näytteeseen tai epähuomiossa kaataa näytteen väärään astiaan. Automaatiikka vapauttaa myös näytteenottajan kädet muihin töihin. Jos tavoite on ottaa näytteitä jatkuvatoimisesti, on automaattinen näytteenotin ainoa vaihtoehto.

Automaattinen näytteenotto voidaan toteuttaa joko aikaan tai massaan suhteutettuna näytteenottona.¹⁴ Edellisessä toteutuksessa näytettä otetaan tietyin aikaväleihin ja jälkimmäisessä aina tietyn vakiomassan verran. Siinä hihnavaa'alta tulevaa signaalia käytetään säätämään kuljetinhihnan nopeutta verrattuna näytteenottimen nopeuteen ja laite kerää yhtä painavia osanäytteitä. Näytteet voidaan ottaa myös vaihtelevilla näytemäärillä.¹⁴ Silloin hihnavaaka lähettää käskyn näytteenottimelle ottaa näyte kun hihnavaa'alla punnittu näytteen massa saavuttaa tietyn ennalta määrätyn lukeman. Tämä on edullisempi ja yksinkertaisempi toteuttaa kuin vakiomassaan sidottu näytteenotto.

3.8.1 Näytteenottimen vaatimukset materiaalivirrasta otettaville näytteille

Näytteenotinlaitteen pitäisi leikata koko materiaalivirta 90 asteen kulmassa määrätyn väliajoin.¹⁶ Ottimen suuaukon leveydellä on ratkaiseva merkitys silloin, kun otetaan näytettä karkeasta tai raekokojakaumaltaan laajasta materiaalista, jottei tapahdu esimerkiksi isokokoisten kappaleiden hylkimistä. Materiaalia ei saa tippua ottimen ulkopuolelle. Lisäksi, jos materiaali on hienoa ja kostea, on ottimen suuaukon oltava tarpeeksi leveä ja otin muutenkin muotoilu siten, ettei jumittumista pääse tapahtumaan. Halkaisijaltaan >3 mm olevaa materiaalia kerätessä ottimen suuaukon leveys b on oltava vähintään 3 kertaa suurempi kuin näytteen maksimiraekoko. Alle 3 mm kokoiselle materiaalille sen on oltava kuitenkin vähintään 10 mm, jotta estetään näytteenottimen suuaukon tukkeutuminen. Jos suuaukon leveys on n kertaa suurempi kuin b voidaan käyttää ottimen nopeutta $(1+n)*0,3$ m/s.

Ottimen nopeuden tulisi pysyä vakiona, ettei synny korrelaatiota ottimen nopeusvaihtelujen ja ottimen sijainnin välillä. Ottimen nopeus v on oltava yhtäsuuri tai pienempi kuin 0,6 m/s (kuva 11).¹⁶ Käytettäessä suurempaa ottimen nopeutta tai pienempää suuaukkoa on vaarana isompien kappaleiden poisjääminen näytteestä.



Kuva 11. Traversoiva eli lineaariotin¹⁶

Karaluksen¹⁵ mielestä näytteenottimen yhdellä virtauksen leikkauksella keräämä näytemäärä Δm voidaan laskea kaavalla

$$\Delta m = \frac{QS}{3600v}, \quad (14)$$

missä

Δm = näytteenottimen ottama massa [kg]

Q = virtausmäärä [t/h]

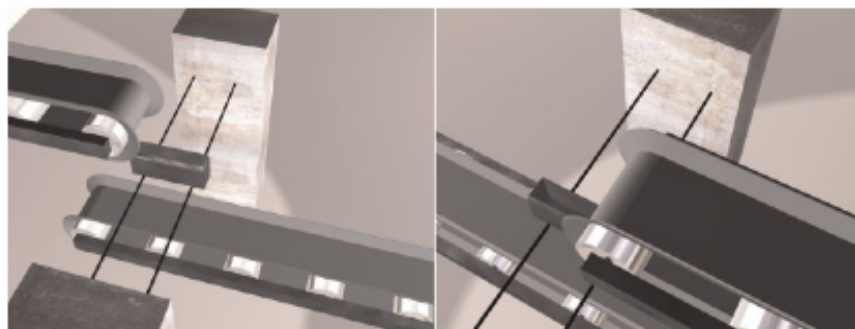
S = näytteenottimen aukon leveys [mm]

v = näytteenottimen nopeus [m/s].

Jos oletetaan, että elektroniikkaromun kuparirikastuslinjalla virtausmäärä on 0,5 t/h, maksimipartikkelikoko on 10 mm, näytteenottimen aukon leveys 50 mm ja näytteenottimen nopeus 0,6 m/s, niin yhdellä otolla keräimeen päätyy 12 g näytettä. Määrä vaikuttaa hyvin pieneltä joten näytteenottimen nopeutta olisi tällöin mahdollista laskea.

3.8.2 Näytteenottimet materiaalivirrasta otettaville näytteille

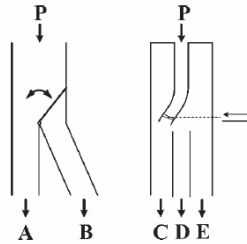
Tunnettuja ottimia ovat laatikko- ja läppäkeräin.¹⁹ Edellisessä, ns. Cross-stream näytteenottimessa täydellisesti rajatusta kuljetinhihnalla kulkevasta materiaalista putoaa kuljetinhihnan päästä näytettä keräyslaatikkoon. Se kulkee vakionopeutta hihnan alapuolella. Oikein suunniteltu laite kerää edustavan näytteen, eli näytteessä on edustettuna materiaalissa oleva aines mahdollisimman hyvin. Joissakin malleissa on mukana kaavin, joka kaappii hihnalta kaiken materiaalin laatikkoon. Kuvassa 12 se on asennettu kahden kuljetinhihnan väliin.



Kuva 12. Laatikkokeräin kerää näytettä koko hihnan leveydeltä kulkemalla radalla vakionopeutta kahden päätepisteen väliä päästä päähän.¹⁹

Läppäkeräimessä läppä jakaa materiaalivirrasta osan näytteeseen (kuva 13).¹⁹ Läppä aukeaa tietyin väliajoin, jolloin aukoista putoaa ainesta näytteeseen. Väärin suunniteltu läppäkeräin

aiheuttaa systemaattista virhettä esimerkiksi silloin, jos osa materiaalivirrasta on yliedustettuna näytteessä. Tämä on mahdollista silloin, kun läpän alapuolella olevien keräyslinjojen muoto johtaa siihen, että osa materiaalivirrasta putoaa helpommin tiettyyn kanavaan. Tietyissä malleissa on keräysletku joka suihkuttaa materiaalia yhtä paljon alla oleviin keräyslaatikoihin, mikä näkyy oikeanpuolimmaisessa kuvassa.



Kuva 13. Lämpäkeräin. Vasemmalla väärin ja oikealla oikein asennettu keräin.¹⁹

Materiaalin kokonaisvirtaama voidaan laskea verrannolla, kun oletetaan, että näytteenotin on ideaalisesti suunniteltu, toimii oikeiden periaatteiden mukaan ja virtausmäärä pysyy vakiona koko materiaalin ajamisen ajan.¹⁵ Silloin pätee, että kerätyn näytteen massan (M_S) suhde koko materiaalierän massaan (M_A) on täysin sama kuin suhde ajan, mikä kuluu näytteen ottamiseen (t_S) ja ajan, mikä kuluu koko materiaalierän kulkemiseen (t_L), välillä.

$$\frac{M_S}{M_L} = \frac{t_S}{t_L} \rightarrow M_S = \frac{M_L * t_L}{t_S} \quad (15)$$

Tarvittavat arvot saadaan punnitsemalla näyte ja ottamalla sekä näytteenottoon että materiaalierän läpikulkemiseen kulunut aika.

4 Partikkelimaisen materiaalin esikäsittely analyysiä varten

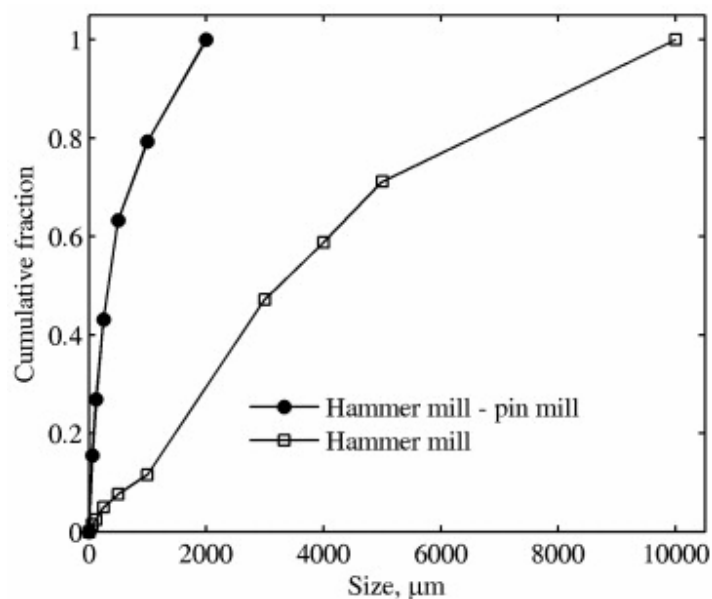
Näytteenvalmistus analyysiä varten sisältää esikäsittelyn sekä hajotuksen. Edellinen pitää sisällään homogenisoinnin, seulomisen ja jakamisen. SER:n mekaaniset erottelumenetelmät, jotka perustuvat esimerkiksi metallien magneettisuuteen, sähkönjohtavuuteen tai tiheyteen on jätetty tarkastelun ulkopuolelle.

Tavallisesti ensimmäinen näytteen käsittelyvaihe on homogenisointi murskaamalla tai jauhamalla yleensä <1 mm:n kokoon. Sen jälkeen näytettä sekoitetaan, seulotaan, jaetaan koneellisesti kunnes se voidaan liuottaa ja mitata laboratorioissa. SER-näytteiden liuotusmenetelmistä suosituin on ollut mikroaaltohajotus, lisäksi ultraääniavusteisia sekä mikrobiologisia liuotuksia²³ on tehty. Niistä kerrotaan luvussa 5.

Näytteen esikäsittely pitäisi tehdä laboratorion ulkopuolella tai sen erillisessä osassa, jotta pölyhiukkaset eivät päätyisi näytteisiin ja näin aiheuta kontaminaatiota.¹⁹

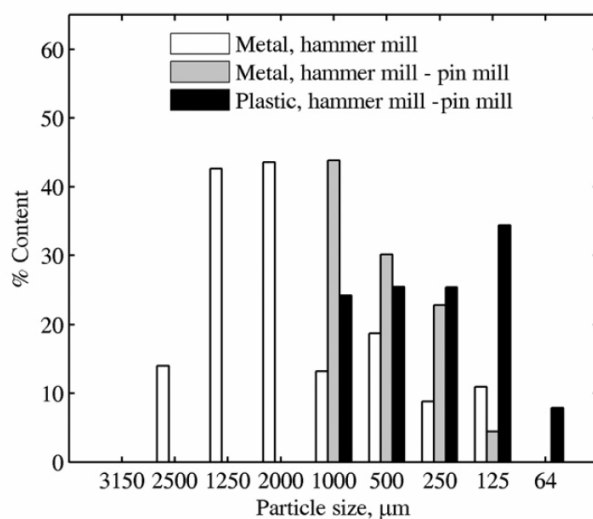
4.1 Homogenisointi

Sekoittamisella saadaan vähennettyä epäjakautumisesta johtuvaa ja pienentämällä näytteen luonnollista heterogeenisuutta.¹⁴ Näyte tulisi pienentää vähintään kahden mm:n partikkelikokoon, jotta murskauksessa metallit irtoaisivat siitä.¹⁶ Kovat metallikappaleet, kuten ruostumattomat teräkset eivät välttämättä murskaudu jauhavassa myllyssä ja pitää poistaa ennen jauhamista. Murugan *et al.*²⁴ murskasivat piirilevynäytteitä pelkästään kuulamylyllä ja sekä kuulamylyllä että jauhavalla myllyllä. Kahdella myllyllä pienennettyjen näytteiden partikkelikoon hajonta oli pienempää kuin pelkästään kuulamylyllä murskattujen näytteiden partikkelikoon hajonta. Kuulamylylmurskauksen jälkeen näytteen partikkelikoko oli muutamasta mikrometristä 10 mm:n, mutta jauhamisen jälkeen kaikki näyte oli alle kahden mm:n kokoista. 30 % kuulamylyllä murskatusta materiaalista oli yli 5 mm:n kokoista (kuva 14). Havaittiin että kuulamylylmurska ei irrottanut kaikkia metalleja, jauhatuksen jälkeen kaikki metalli irtosi näytteistä.



Kuva 14. Kummallakin myllyllä ja pelkästään kuulamylyllä pienennettyjen näytteiden kumulatiivinen raekokojakauma²⁴

Pienennetyt näytteet eroteltiin tiheyden perustuen. Pelkästään kuulamylyllä murskatuissa näytteissä metallia oli eniten fraktioissa <1,25 ja 1,25-2,5mm. Kummankin myllyn läpikäyneissä näytteissä metallipitoisuus kasvoi raekoon kasvaessa, päinvastainen ilmiö havaittiin muovipitoisuuksissa. Pienimmässä raekoossa oli pelkästään lasikuitua (kuva 15).



Kuva 15. Eri menetelmillä pienennettyjen näytteiden muovi- ja metallipitoisuudet.²⁴

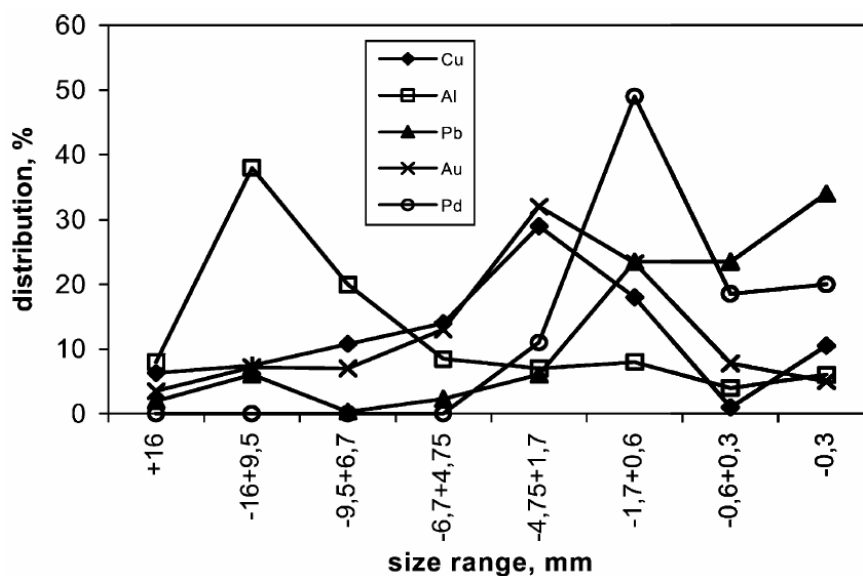
4.2 Seulominen

Seulomalla saadaan erotettua näytteestä fraktiot, joissa on erikokoisia partikkeleita. Koneuseulat mahdollistavat tehokkaan seulomisen. Seularitiloita voidaan laittaa päällekkäin siten että harvasilmäisin päällimmäiseksi ja tiheämmät seularitilat alapuolelle. Kuvassa 16 on esitetty metallinkierrätysteollisuudessa käytetty puureunainen seula.



Kuva 16. Kolme käsiseulaa päällekkäin²⁵

Cui ja Forssberg²⁶ määrittivät Cu-, Al-, Pb-, Au- sekä Pd-pitoisuudet murskatussa tietokoneromussa erikokoisessa materiaalissa. Alumiinia oli eniten >9,5 mm, kuparia ja kultaa 1,7-4,5 mm, palladiumia 0,3-0,6 mm ja lyijyä <0,3 mm fraktioissa.



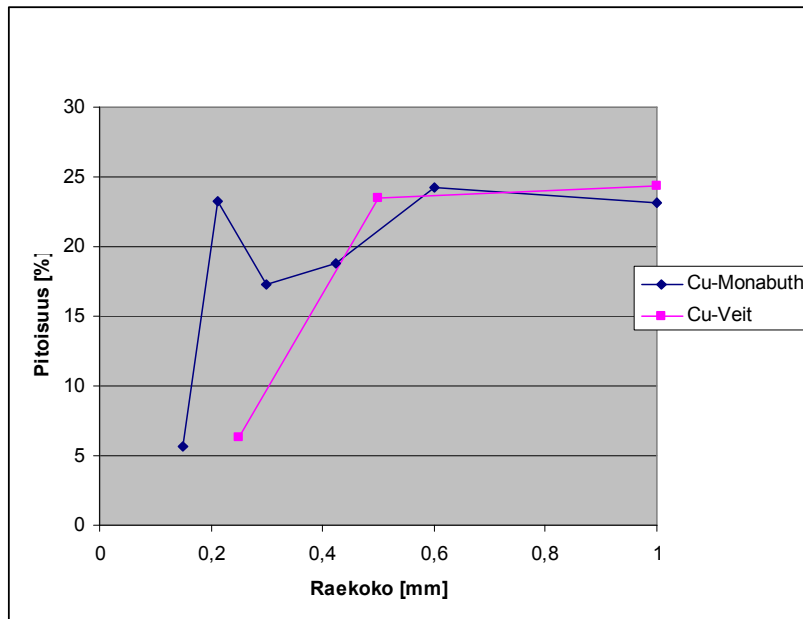
Kuva 17. Kuparin, alumiinin, lyijyn, kullan ja palladiumin pitoisuudet (%) murskatussa tietokoneromussa partikkelikoon funktiona.²⁶

Mohabuthin *et al.*²⁷ tutkimuksessa piirilevynäytteet jauhettiin Retsch-myllyllä ja seulottiin kuuteen eri fraktioon. ICP-OES:lla analysoidut Cu-, Pb-, Ni-, Fe-, Zn- ja Au-pitoisuudet on esitetty taulukossa 3. Jokaisesta näytteestä tehtiin 10 toistomittausta.

Taulukko 3. Tietokoneen piirilevyjen alkuainekoostumus jauhamisen ja seulomisen jälkeen (%)²⁷

	>0,600 mm	0,425– 0,600 mm	0,300– 0,425 mm	0,212– 0,300 mm	0,150– 0,212 mm	<0,150 mm
Kupari	23,20	24,20	18,80	17,30	23,30	5,69
Tina	8,47	6,22	6,66	6,14	4,86	3,36
Lyijy	3,70	3,35	3,49	3,64	2,67	1,93
Alumiini	4,41	4,69	6,39	5,21	4,23	3,56
Nikkeli	0,18	0,21	0,31	0,31	0,18	0,32
Rauta	0,18	0,18	0,20	0,18	<0,09	0,64
Sinkki	2,72	2,41	1,03	0,85	0,69	0,93
Kulta	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02

Taulukosta nähdään, että pääsääntöisesti suurimpia pitoisuuksia ei mitattu pienimmästä raakoosta muovin suuresta suhteellisesta osuudesta johtuen. Pitoisuudet eivät suuresti eronneet toisistaan eri raakoissa, pehmeät metallit hienontuvat helpommin pieneksi kuin kovat metallit. Tinan, sinkin, lyijyn ja kuparin osuus näytteissä pääsääntöisesti kasvaa raakoon kasvaessa. Sama ilmiö Pb:n ja Cu:n osalta havaittiin myös Veitin *et al.*²⁸ tutkimuksessa. Kuvassa 18 esitetään kahden tutkimuksen^{27,28} aineistosta piirretty jauhettujen ja seulottujen piirilevynäytteiden kuparipitoisuudet raakoon funktiona.



Kuva 18. Jauhettujen ja seulottujen piirilevynäytteiden Cu-pitoisuudet [%]^{27,28}

4.3 Jakaminen

Gy:n mukaan jakamisprosessissa rajataan näytteenottokohde, sitten levitetään partikkelit potentiaalisiksi näytekandidaateiksi esille ja lopulta valitaan niistä osa näytteeseen.^{13 ss. 36-37} Koko tutkittavaa materiaalierää ei ole resursseja analysoida ja siksi sen massaa on pienennettävä. Suuri virhe on kerätä nopeasti haluttu määrä näytettä. Tällöin vain hänen teoriansa mukainen ideaalinen näytteenotto mahdollistaa virheettömän näytteen. Joskus joudutaan pienentämään näytteen massaa jopa suhteessa 1:100 000. Näytteenjakolaitteita suunniteltaessa tulisi huomioida samat periaatteet mitkä pätee näytteenottimille, varsinkin se, että jokaisella kappaleella on yhtäsuuri nollastapoikkeava todennäköisyys päätyä näytteeseen, mikä mahdollistaa satunnaisuuden.

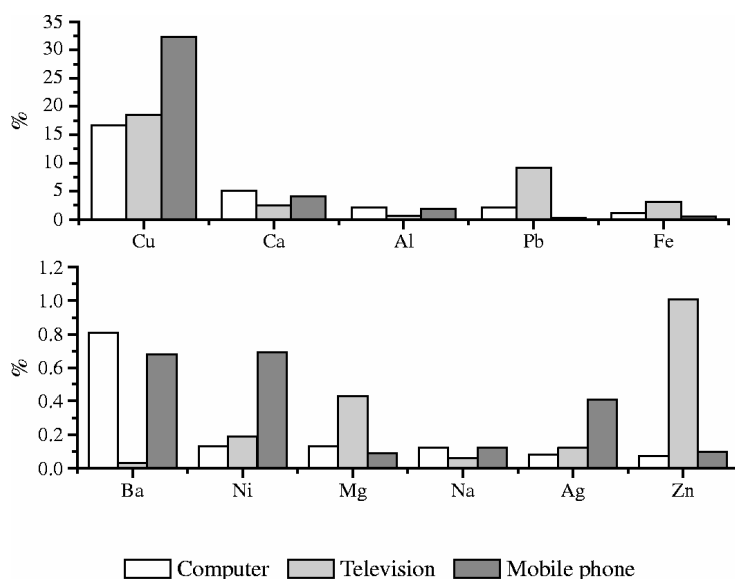
Gy`n näytteenottoteorian periaatteita noudattavia jakolaitteen vaatimuksia on se, että laitteessa on parillinen määrä suuaukkoja, joista joka toinen kulkee vasemmalle ja joka toinen oikealle.²⁵ Kanavien tukkeutumisen estämiseksi aukkojen leveys tulee olla vähintään kolme kertaa suurimman kappalekoon halkaisijan suuruinen tai kaksi kertaa lisättynä 5 mm leveydeltään. Mitä enemmän kanavia on, sitä pienempi jakamisen systemaattinen virhe ja jaettujen näytteiden koostumuksen välinen eroavaisuus on. Tämän he osoittivat jakamalla valmistamansa seoksen sekä koneellisella jakolaitteilla että lapiolla käsin.

He valmistivat seoksen, jossa vehnänjyviä, erään kasvin siemeniä ja lasin palasia oli massaprosentiltaan 89,9, 10,0 ja 0,1 % tässä järjestyksessä.²⁵ 2 kg materiaalia sekoitettiin mekaanisesti sangossa ja jaettiin kunnes lopullisessa näytteessä massa oli noin 100 g. Koska seoksen komponentit olivat riittävän erikokoisia, seulomalla saatiin erilleen komponentit, joiden suhteelliset osuudet saatiin selville punnitsemalla. Paras tulos tuli ruukunmallisella jakolaitteella, jonka sisälle kaadettiin seosta, jolloin partikkelit painovoiman vaikutuksesta valuivat monta eri kanavaa pitkin alas kahteen eri astiaan. Se jakoi näytteen kahtia, mikä piti tehdä kaikkiaan neljä kertaa. Näytteet, jotka jaettiin vähän suuaukkoja sisältävillä laitteilla tai käsin lapiolla, olivat huonoiten jakautuneita.

Paljon käytetty ja yksinkertainen kartiointi ja neliöinti¹³ ss. 293-294 ei siis ole tarkka näytteenjakomenetelmä. Sen sijaan näyte pitäisi seuloa ketjussa aina edellistä tiheämmillä seuloilla sekä jakaa syntyneet alitteet ja ylitteet kahtia. Kun kummallakin taholla osat yhdistetään pitäisi teoriassa kummassakin näytteessä olla yhtä paljon tietynkokoisia partikkeleita.

4.4 Orgaanisen ja epäorgaanisen aineksen erottaminen pyrolyysillä

Hallin ja Williamsin kokeessa²⁹ metallit ja orgaaninen aines eroteltiin televisioista, tietokoneista sekä matkapuhelimista kerätyistä piirilevyistä pyrolysoimalla niitä 800 °C:n lämpötilassa. Näytettä laitettiin upokkaassa noin 20 g reaktoriin, joka puhdistettiin typpikaasulla ennen kuin lämmitettiin 800 celsiusasteeseen nostoen lämpötilaa 10 astetta minuutissa. Siinä lämpötilassa pidettiin näytettä 135 min ajan. Tuhkista analysoitiin metallipitoisuudet ICP-MS:lla ja ne on esitetty seuraavassa kuvassa.²⁹



Kuva 19. Tietokone-, televisio- ja matkapuhelinten piirilevynäytteiden tuhkista analysoidut Cu-, Ca-, Al-, Pb-, Fe-, Ba-, Ni-, Mg-, Na-, Ag- ja Zn-pitoisuudet [%].²⁹

Kuparia mitattiin odotetusti yleisesti eniten näytteistä, matkapuhelimien piirilevyistä runsaimmin. Televisioiden lyijylasista todennäköisesti kertyi lyijyä piirilevyihin. Lisäksi huomattavasti enemmän rautaa sekä sinkkiä ja hieman enemmän magnesiumia mitattiin televisioista kuin tietokoneen ja matkapuhelimien piirilevyistä. Hopeapitoisuudet olivat noin 0,1-0,5 %.

5 Näytteen liuotus

Näytteiden analysoiminen ICP-OES:lla ja ICP-MS:lla vaati näytteen saattamista nestemäiseen muotoon. Näytteestä pyritään liuottamaan kaikki metalli ioneina. Suuntaus eri näytteenhajotusmenetelmillä on vähentää hajotusreagenssin kulutusta, lyhentää hajotusaikaa, pienentää näytemäärää ja automatisoida hajotus.

Luvussa esitellään yleisesti käytetyt hajotusreagenssit, hajotusmenetelmät sekä pohditaan näytemäärän vaikutusta tulosten hajontaan. Tutkimuksissa on hajotettu SER-näytteitä sekä pölynäytteitä, joihin on kertynyt platinaryhmän alkuaineita lähinnä auton katalyysaattoreista.

5.1 Hajotusreagenssit

Työn kokeellisessa osassa näytteiden hajottamisessa käytettiin lopullisena hajotusreagenssina sekä väkevää kuningasvettä (ultraääniavusteinen liuotus ja refluksointi) että 1:2-laimennettua kuningasvettä (keittäminen avonaisessa astiassa). Lopullisista hajotusmenetelmistä on kerrottu tarkemmin kokeellisessa osassa.

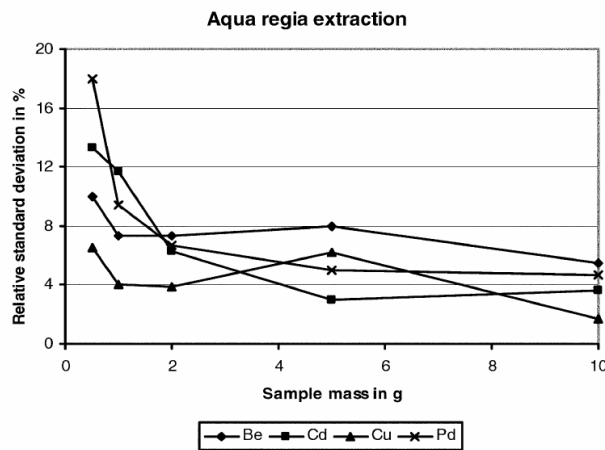
Hapettava happo kuten väkevä typpihappo liuottaa metallit liuoksessa hapettaen ne nitraateiksi tai oksideiksi muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta.³¹ Raudan ja kromin liukeneminen passivoituu väkevässä typpihapossa. Jalometallit liukenevat huonosti yhteen mineraalihappoon, palladium tosin kuumaan väkevään typpihappoon.³² Kulta ja platina vaativat liuetakseen kuningasvettä. Määritettäessä jalometallipitoisuuksia geologisista näytteistä on liuottamiseen käytetty hapettavien (HNO_3 , HClO_4) ja ei-hapettavien happojen (HCl ja HF) seoksia, joihin on lisätty hapettimeksi H_2O_2 . Vetyfluoridihappoa on tarvittu silikaattipohjaisten näytteiden hajottamiseen.³² Hapot kiehuessaan voivat aiheuttaa kontaminaatiota ja niiden on oltava puhtaita.²⁰

Metallien pitää pysyä liuoksessa ja niiden saostumista esimerkiksi klorideina tulee välttää. Työn kokeellisessa osassa kahteen näytteeseen hopea saostui kloridina hajotettaessa 5 g murskattua elektroniikkaromunäytettä 1:2-laimennetulla kuningasvedellä. Saostuma liukeni väkevään kuningasveteen.

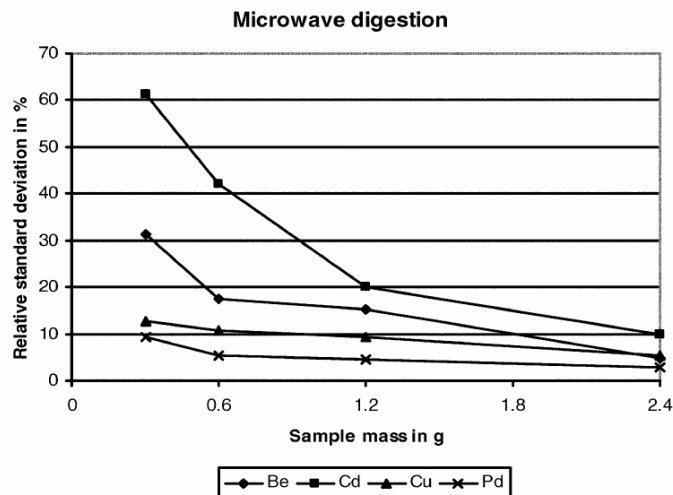
5.2 Näytemäärän vaikutus suhteelliseen standardipoikkeamaan (RSD)

Kultapitoisuuden määrittämisen yhteydessä maaperä- ja kairausnäytteistä käytetään käsitettä hippuefekti. Se tarkoittaa että pienikokoiset suuren tiheyden omaavat kultahiput eivät jakaudu näytteessä tasaisesti ja siten parin gramman näytemäärillä on ollut vaikea saada hyvä toistettavuus mittauksille. Jopa 20 g:n näytemääriä on käytetty kulta-analytiikassa.³³ Vaikka tämän työn näytetyyppi on erilainen, esiintyy kulta samanlaisina hippuina sekä hiutaleina, mikä puoltaisi mahdollisimman suuren näytemäärän käyttöä. Toisaalta hajotukset ultraääniavusteisesti tai mikroaaltouunissa tehdään tavallisesti alle gramman näytemäärillä. Se edellyttää huolellista näytteenottoa sekä esikäsittelyä analyysin tarkkuuden kannalta.

Ernstin *et al.*³⁴ tutkimuksessa eri SER-laitteista kerättyjä piirilevyjä murskattiin <0,25 mm:n raekokoon ja hajotettiin mikroaaltouunissa sekä refluksointilaitteistolla. Mikroaaltohajotuksessa suurin mahdollinen näytemäärä hajotukseen oli 300 mg ja astioiden sisällöt yhdistettiin, jolloin saatiin suurempi näytemäärä. (kuva 20b) Kummassakin menetelmässä pienimmän näytemäärän tuplaaminen vähensi RSD:tä hyvin paljon. Refluksoinnissa (kuva 20a) näytemäärän kasvattaminen kahdesta viiteen grammaan vähensi Pd:n ja Cd:n RSD:tä ja kymmenen gramman näytemäärällä kaikkien alkuaineiden paitsi Cd:n RSD oli pienimmillään. Mikroaaltohajotuksen (kuva 20b) tuloksissa nähtiin RSD:n lineaarinen pieneneminen näytemäärän kasvaessa.

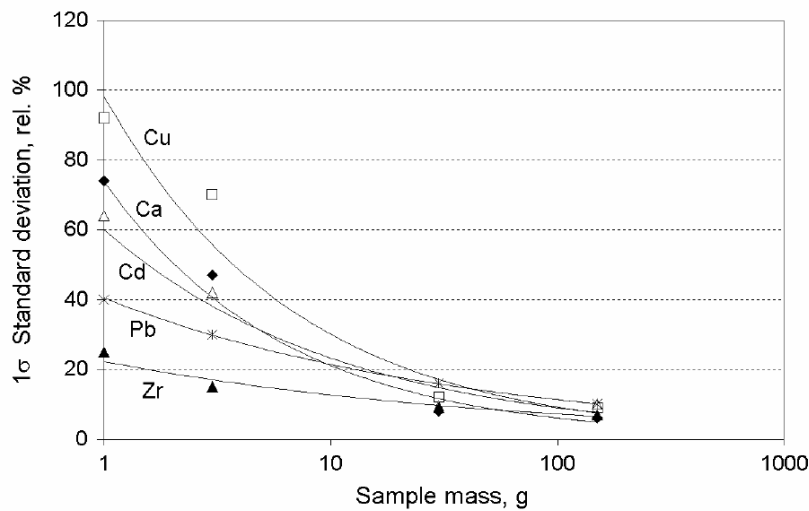


Kuva 20a. Suhteellinen standardipoikkeama näytemäärän funktiona refluksoinnissa [%].³⁴



Kuva 20b. Suhteellinen standardipoikkeama näytemäärän funktiona mikroaaltohajotuksessa [%].³⁴

Segebade *et al.* mittasivat murskatun elektroniikkaromun alkuainepitoisuuksia radioaktivaatiotekniikoilla (INAA, IPAA) käyttäen 1, 3, 30 ja 150 g:n näytemääriä ja viittä rinnakkaisnäytettä.¹ Viiden alkuaineen pitoisuuksien suhteellinen standardipoikkeama väheni jyrkästi näytemäärän kasvaessa (kuva 21).



Kuva 21. Cu-, Ca-, Cd-, Pb- ja Zr-pitoisuuksien suhteellinen standardipoikkeama näytemäärän funktiona [%].¹

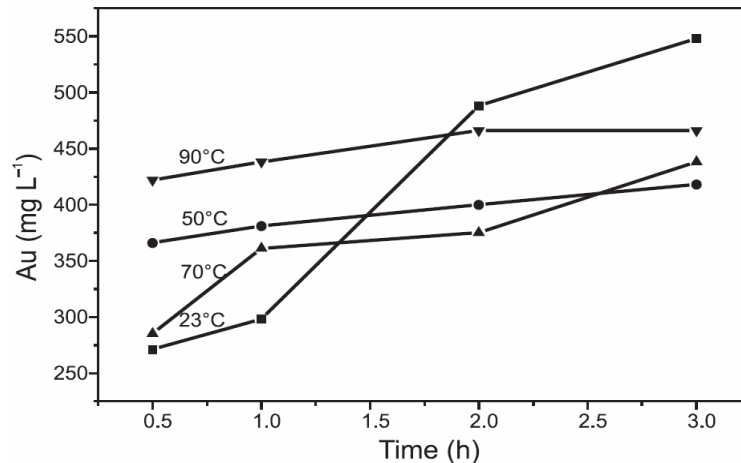
5.3 Hajotusmenetelmät

5.3.1 Liotukset avonaisessa astiassa

Li *et al.*³⁵ tutkivat parasta liotusmenetelmää hopean ja kadmiumin määrittämiseen maaperänäytteistä. Standardoiduilla referenssiaineilla tehtyjen hajotusten perusteella liottaminen kuningasvedessä 95 celsiusasteen lämpötilassa kahden tunnin aikana antoi suurempia tuloksia pienemmällä hajonnalla kuin suljetuissa pommeissa tehdyt hajotukset. Näytteet analysoitiin ICP-MS:lla.

Sheng ja Etsell³⁰ liottivat tietokoneen piirilevyistä kultaa kolmessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa kokonaisia levyjä hajotettiin typpihapossa (1+2) 70 °C:ssa yhden tunnin ajan. Seuraavaksi levyt murskattiin <0,425 mm:n kokoon ja liuotettiin samalla tavalla uudestaan typpihapossa (1+2), jotta saatiin Cu, Fe, Ni, Sn, Pb, Al ja Zn hapettumaan nitraateiksi ja siten liukenemaan. Kolmannessa vaiheessa kulta liuotettiin neljässä eri lämpötilassa kuningasvedessä, jota tarvittiin vain 2 ml/g näytettä johtuen edellisissä

vaiheissa tehdystä metallien liuotuksesta. Hajotusreagenssin lämpötilan noston havaittiin nopeuttavan kullan liukenemista, mikä todennäköisesti johtuu NOCl:n ja Cl₂:n nopeammasta muodostumisesta ja edelleen liukenemisreaktiota katalysoivasta vaikutuksesta. 90 celsiusasteen lämpötilassa kulta oli liennut jo melkein täydellisesti puolessa tunnissa (kuva 22)



Kuva 22. Kullan liukeneminen ajan funktiona eri lämpötiloissa.³⁰

Kulta saostettiin liuksesta rautasulfaatilla ja puhdistettiin toistamalla liuotus-saostusvaiheita uudestaan. Suodatuksen ja pesun jälkeen näytteet analysoitiin AAS:lla. Tunnin jälkeen liukeneminen tasaantui muissa paitsi matalimmassa lämpötilassa tehdyssä hajotuksessa, joka liuotti eniten kultaa kolmen tunnin aikana. Tämä johtui todennäköisesti enemmän reaktion kiihtymisestä kuin kineettisistä (lämpötila) tekijöistä.

5.3.2 Mikroaaltohajotus

5.3.2.1 Periaate

Mikroaaltoenergia on ionisoimatonta säteilyä 300-300 000 MHz:n taajuudella^{20,36,37}, kaupallisissa laitteissa käytetään tavallisesti 2450 MHz:n taajuutta. Se aiheuttaa molekyylien pyörimisliikkeen ja edelleen erittäin nopean lämpenemisen. Liuottimen kyky absorboida mikroaaltoenergiaa riippuu sekä sen kyvystä muuttaa mikroaaltoenergiaa lämmöksi sekä sen sisältämien molekyylien polaroituvuudesta sähkökentässä. Veden

lämmittäminen johtaa liuoksen kiehumiseen, kuplimiseen sekä suurempaan paineeseen, mikä johtaa näytteen hajoamiseen ja edelleen sen pinta-alan suurenemiseen.

5.3.2.2 Astiat

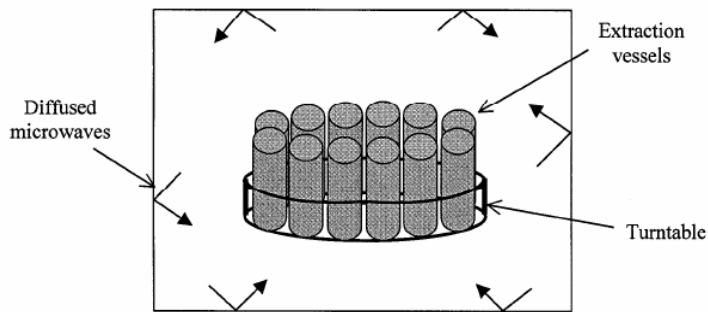
Astiat on valmistettu korkeita lämpötiloja kestävästä polymeereistä kuten polykarbonaateista tai polytetrafluoroetyleenistä (PTFE).³⁷ Astiat pitää pestä huolellisesti hapolla hajotuksen jälkeen, jotta jäämät vältettäisiin. Suljetussa astiassa (kuva 23a) voidaan näyte hajottaa korkeassa lämpötilassa sekä paineessa ja siten nopeuttaa hajottamista. Toteutus on siten käytännöllisempi kuin avonaisessa astiassa tapahtuva hajotus.²⁰ Edut avonaisen astiaan verrattuna on vähempi kontaminaatio, nopeampi hajotus ja happohöyryn kerääminen.³⁶ Mikroaallot lämmittävät liuosta sen kiehumispistettä korkeampaan lämpötilaan atmosfäärissä paineessa, mikä nopeuttaa hajotusta samalla kun astia itsessään ei lämpene.³⁷ Polymeeriastiat kestävät korkeita lämpötiloja ja sisältävät hyvin pienen kontaminaatiolähteen. Suljettu astia poistaa ilmasta syntyvän kontaminaation ja vähentää haihtumista, jolloin hajotusreagenssia tarvitaan vähemmän. Haihtuvia yhdisteitä ei poisteta käsittelyn aikana ja joissakin malleissa happohöyryt johdetaan venttiilin avulla näyteastiasta nesteeseen neutraloitavaksi.^{20,36}

Turvallisuuden takia lämpötilaa ja painetta astian sisällä pitää tarkkailla. Näytteiden koostumus pitäisi olla samanlainen suurina määrinä käsiteltäessä ja nollanäytteet pitäisi käsitellä erillään näytteistä. Menetelmän huonona puolena on hitaus; aikaa kuluu astian jäädyttämiseen, mikä pitää tehdä jotta vältetään haihtuvien yhdisteiden menettämiseltä. Näytteenkäsittelyaika on kuitenkin lyhentynyt huomattavasti käytettäessä suljettuja astioita verrattuna perinteisiin märkäkemialliseen hajotusmenetelmiin kuten refluksointiin.³⁸

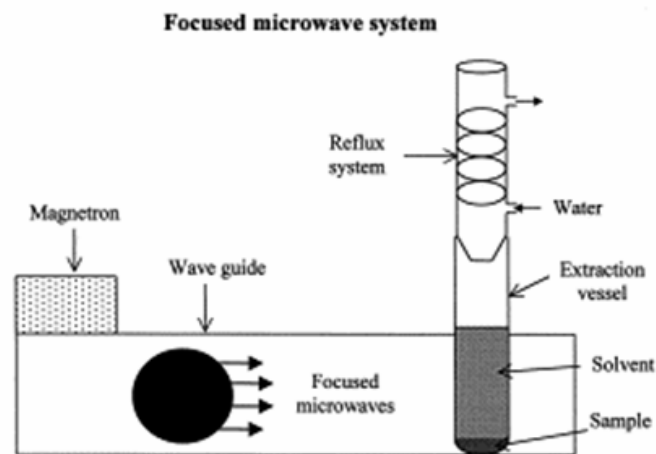
Avonaisissa astioissa (kuva 23b) hajotukset tapahtuvat ilmakehän paineessa ja siten liuottimen suurin kiehumispiste riippuu siitä.³⁷ Systemit käyttävät keskitettyjä mikroaalloja ja näytteen lämmitys on tasainen ja tehokas. Refluksointilaitteisto jäädyttää höyryn, joka kondensoituu nesteeksi. Hajotus on turvallisempi kuin suljetuissa astioissa ja suurina määrinä voidaan hajottaa avoimissa astioissa paremmin. Sitä on käytetty varsinkin organometalliyhdisteiden hajottamiseen.

5.3.2.3 Laitteisto

Laitteisto koostuu uunista, pyörivästä näytepidikkeestä, jossa jopa 14 näytettä voidaan hajottaa samanaikaisesti³⁷ sekä paineensäätöventtiileistä.²⁰ Uusissa laitteistoissa astioiden lämpötilaa ja painetta voidaan säätää. Kun lämpötila tai paine kasvaa liian suureksi uunin virta kytkeytyy pois päältä. Sekä käsittelyaika että virta voidaan ohjelmoida, mikä mahdollistaa toistettavuuden. Alussa hajotuksessa käytetään matalaa lämpötilaa, jota voidaan nostaa loppua kohti. Jopa 300 °C:n ja 800 psi:n olosuhteet saavutetaan kaupallisissa laitteissa.²⁰



Kuva 23a. Mikroaaltohajotus suljetussa astiassa³⁷



Kuva 23b. Mikroaaltohajotus avoimessa astiassa³⁷

5.3.2.4 Tutkimuksia mikroaaltohajotuksilla

Limbeckin³⁹ tutkimuksessa hajotettiin kuivatut ja seulotut tiepölynäytteet mikroaaltouunissa, jonka maksimilämpötila oli 240 astetta ja maksimipaine astioiden sisällä 40 bar. Noin 100 mg näytettä punnittiin astiaan ja lisättiin HCl 3 ml, HNO₃ 2 ml ja

HF 0,5 ml. Näytteisiin lisättiin 0,1 ml HClO₄:a ja haihdutettiin noin 0,5 ml:n tilavuuteen 115 °C lämpötilassa. Lisättiin 2 ml kuningasvettä ja nostettiin lämpötila 150 °C:n sekä haihdutettiin noin 0,1 ml:n tilavuuteen. Jäähdytymisen jälkeen lisättiin 5 ml 0,6 M HCl ja laimennettiin vedellä merkkiin. Sertifioiduista referenssimateriaaleista mitattiin Pd-pitoisuudet ET-AAS:lla hyvin lähelle sertifioitua arvoa. Korkeassa paineessa tapahtuva mikroaaltohajotus kiihdytti liukenemista. He hajottivat näytettä 12 h ajan ja havaitsivat että palladiumia liukeni loppuun asti, tosin 67 % liukenevasta fraktiosta saatiin jo 90 minuutin hajotuksella ja kuuden sekä kahdentoista tunnin käsittelyjen ero oli hyvin pieni.

Matusiewiczin *et al* tutkimuksessa määritettiin auton pakokaasuhiukkasista sekä tiepölystä Pt- ja Pd-pitoisuudet hajottamalla 100 mg näytettä mikroaaltouunissa kahdessa vaiheessa (taulukko 4) ja mittaamalla ET-AAS:lla.⁴⁰ Parhaaksi hajotusreagenssiksi havaittiin 69% HNO₃, 40% HF, 20% HClO₃/7% HClO₄ (1 : 1 : 1). HClO₃/HClO₄ tarvittiin hajottamaan pöly kokonaan. Laitteisto, jolla astioihin saatiin pienempi paine ei hajottanut koko näytettä. Korkeamman paineen huomattiin nopeuttavan hajotusta. Myös hajotusajan havaittiin vaikuttavan hajoamiseen. Pieni näytemäärä edellyttää huolellista homogenisointia sekä näytteenottoa.

Nowinski ja Hodge saivat seuraavia saantoja hajottamalla mikroaaltohajotuksella 10 g malminäytettä kuningasvedellä ja mittaamalla ICP-MS:lla: Pt 46-55 %, Au 61-78, Pd 61-88 %.³² Ernstin *et al*.⁴¹ kokeessa televisiosta, tietokoneesta, printteristä ja matkapuhelimesta peräisin ollutta muovia murskattiin < 1 mm:n raekokoon ja noin 150 mg näytettä hajotettiin PTFE-TFM-astiassa. 5 ml HNO₃, 1,5 ml 50 % HBF₄-liuosta, 1,5 ml 30 % H₂O₂ ja 1 ml vettä lisättiin. Astia suljettiin ja hajotettiin viidessä vaiheessa (taulukko 4). Tunnin jäähtymisen jälkeen liuokset laimennettiin vedellä 25 ml:n mittapulloon.

Ernstin *et al*. toisessa tutkimuksessa³⁴ eri sähkö- ja elektroniikkalaitteista kerättyjä piirilevyjä murskattiin <0,25 mm:n raekokoon ja hajotettiin mikroaaltouunissa sekä refluksointilaitteistolla. Mikroaaltohajotuksessa noin 300 mg jauhettua näytettä hajotettiin PTFE-TFM-astiassa lisäämällä 4 ml HNO₃ 2 ml 50 % HBF₄, 1 ml 30 % H₂O₂ sekä 1 ml vettä. Ensimmäisessä vaiheessa A (taulukko 4) liuotettiin orgaaniset yhdisteet ja osa metalleista. Tunnin jäähtymisen jälkeen lisättiin 4 ml HCl, käsiteltiin ohjelmalla B (taulukko 4) ja suodatettiin 25 ml:n mittapulloon. Refluksoinnissa 2g näytettä hajotettiin

kuningasvedessä (22,5 ml HCl + 7,5 HNO₃) 12 tunnin aikana huoneenlämpötilassa ja vertailun vuoksi 120 celsiusasteessa kahden tunnin ajan. Suodatuksen jälkeen kiinteä aines pestiin 5 % HCl:lla ja suodos täytettiin 5 % HCl:lla mittapullon merkkiin.

Metallisen materiaalin hajottaminen mikroaalloilla ei välttämättä ole suositeltavaa.³⁸ Silloin voi syntyä kipinöitä, jotka sytyttävät vetykaasun palamaan, joka räjähtää. Näyteastia, joka sisältää metallista näytettä pitää sulkea inertissä ilmakehässä ennen mikroaaltouuniin laittamista.⁴²

Taulukko 4. Mikroaaltohajotusohjelmien parametrejä eri tutkimuksissa

Tutkimus	41	34	40
Ajat [min]	5+5+12+20+3	5+5+17+2 (A) 5+5+17 (B)	5+15
Jäähdytys [min]	20	3 ja 3	30
Teho [W]	230-480	300-450	100-150
Paine max. [bar]	40	25	70

5.3.3 Ultraääniavusteinen liuotus

Ultraääniavusteista liuotusta ei ole raportoitu elektroniikkaromunäytteiden hajottamiseen muuten kuin työn kokeellisessa osassa. Sitä on käytetty mm. tuhka⁴³-, saastuneen maaperä-^{44,45} sekä raskasmetalleilla altistettujen matonäytteiden⁴⁶ hajotukseen. Jopa 50 näytettä on mahdollista hajottaa 9 minuutin aikana.⁴⁵ Menetelmän muita etuja ovat laitteiston yksinkertaisuus ja käytettävyys, halpa hinta ja turvallisuus. Näytteet voidaan hajottaa monimutkaisilla happoseoksilla, joita ei voida käyttää keittolevyllä liuotettaessa tai mikroaaltohajotuksessa.⁴⁷ Ultraäänellä voidaan nopeuttaa geologisen näytteen liuottamista ja parantaa niukkaliukoisien materiaalin saantoa.⁴⁸ Kokeellisessa osassa havaittiin että menetelmällä saadut tulokset olivat vertailukelpoisia refluksointiin sekä keittolevyliuotukseen verrattuna. Kaikki kuparilanganpätkät eivät aina olleet lienneet, mikä saattoi johtua tekijän nopeista työtavoista. Toisin sanoen antamalla näyteastioiden olla

pidempään käsittelyjen välillä hauteessa olisi hajotus ollut tehokkaampaa. Toisaalta Väisänen *et. al.*⁴⁵ raportoivat myös että kuparin liuottamistulos SRM:sta ultraääniavusteisella liuotuksella jäi alle sertifoidun pitoisuuden.

5.3.3.1 Periaate

Ultraääniavustuksen kulkiessa nesteessä vesimolekyylien väliset törmäykset lisääntyvät.²⁰ Samalla alkaa muodostumaan kavitaatiopisaraita kun nestefaasin paine laskee höyrynpaineen alapuolelle. Liuotinmolekyylien höyry täyttää pisarat, jotka kasvavat kunnes lopulta räjähtävät voimakkaasti ja vapauttavat liuotinmolekyylejä ympärilleen jopa 5000 K:n lämpötilan ja 100 MPa:n paineen.⁴⁹ Lisäksi voimakkaiden happojen hapettava ominaisuus johtaa tehokkaaseen hajotustulokseen.⁵⁰ Yksittäinen pisara vapauttaa vain vähän energiaa mutta kumulatiivinen vaikutus on suuri.²⁰ Tämä energia kiihdyttää veden hajoamista vetyperoksidiksi, hydroksidi-ioneiksi ja muiksi radikaaleiksi jolloin vedelle tulee hapettava ominaisuus, mikä edelleen kiihdyttää liukenemista.⁵¹ Liuos sekoittuu mikrokooppisten pisaroiden avulla kun pisarat murtavat kiinteän näytteen pintaa.²⁰

5.3.3.2 Laitteisto

Ultraäänihaude- ja sauvalaitteistot ovat yleisesti tunnettuja. Haude on suositumpi mutta sen huonoja puolia ovat ultraääniavustuksen aiheuttaman energian epätasainen jakautuminen hauteessa ja virran heikkeneminen ajan kuluessa.^{49,52} Sauvat pystyvät keskittämään energian tarkemmin näytteeseen. Käytössä on myös laitteistoja, joista osa toiminnoista on automatisoituja.⁴⁷

Huomioitavia asioita käytettäessä ultraäänihaudetta ovat⁵³⁻⁵⁵

- näytteen partikkelikoko tutkittaessa kiinteitä näytteitä
- käytettävä happo/hapetin
- hajotusreagenssin tilavuus
- käsittelyaika
- hauteen veden lämpötila
- ultraäänienergian taajuus
- näyteastian paikka hauteessa (vertikaalinen ja horisontaalinen asema)

- mahdollisen pinta-aktiivisen aineen käyttäminen hauteessa, jolloin ultraäänen eteneminen paranee

Uusia kehitysaskelaita laitevalmistuksessa on kahden eri taajuuden samanaikainen käyttäminen siten, että hauteen sivulle kohdistuu suurempi taajuus kuin pohjaan.⁵¹ Taajuus voidaan määrittää vaihtelevaan tietyn vaihteluvälin sisällä. Myös virran suuruutta voidaan säätää 10-100 % välillä. Myös lämmityksessä ja ajastuksessa on tapahtunut kehitystä. Erotuksena hauteeseen, sauva laitetaan suoraan liuokseen siten, että se ei koske astian seinämiin. Teho on vähintään 100 kertaa suurempi kuin hauteessa.⁵¹ Sauvalaitteisto on kätevä kiinteä-nesteuuttoon kun analyytit ovat sellaisia, jotka voidaan sekä liuottaa että hajottaa. Antureiden amplitudi kannattaa pitää matalana ja lämpötilaa pitää kontrolloida. Liuos saattaa lämmentä liikaa, jolloin kavitaatiota ei tapahdu. Silloin liuos pitää jäähdyttää.⁵¹

Tarvittaessa pitkiä käsittelyaikoja laitteen virran päälle ja päältä pois laittaminen estää reaktioastian lämpötilan nousun. Voidaan käyttää myös kuplitettua kaasua; monoatominen kaasu on paras avustamaan kavitaatiota. Lieriön mallinen, mahdollisimman kapea astia on paras, jotta nesteen pinta nousee tarpeeksi korkealle ja sauva saadaan mahdollisimman syväälle liuokseen.⁵⁶ Siten vältetään pisaroiden muodostuminen aerosoliksi, mikä vähentää kavitaatiota. Laitteiston tärkein osa on sauva, joka välittää energian näytteeseen ja on tehty tavallisesti titaaniseoksesta. Ne ovat lämmönkestäviä ja siten niitä voidaan käyttää uuneissa. Mitä tiheämmin anturi pystyy siirtämään virtaa sitä tehokkaampi ultraääniavusteinen liuotus on.

5.3.3.3 Käyttö saastuneiden maiden uuttamiseen

Väisänen⁴⁵ *et al.* tutkivat ultraäänihajotuksen toimivuutta kahdella standardoidulla referenssiaineilla, joka oli saastunutta maata. Optimoidussa hajotuksessa käytettiin 1+1-laimennettua kuningasvettä ja käsittely koostui kolmesta 3 minuutin erästä. Käytettäessä laimennettua kuningasvettä mittaliuoksien kloridi- ja nitraatti-ionikonsentraatiot jäivät riittävän alhaiseksi ET-AAS-määrittystä varten.

Taulukko 5. Standardoiduista referenssimateriaaleista ICP-OES:lla määritetyt Ag-, As-, Cd-, Cu- ja Pb-pitoisuudet [mg/kg]⁴⁵

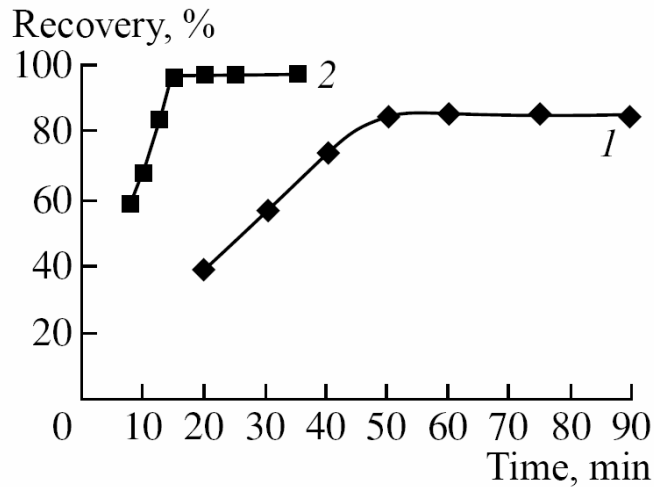
	Ultrasound aqua regia (1+1)	Microwave conc. HNO ₃	Reflux conc. aqua regia	Reflux HNO ₃ (1+1)	Certified
SRM 2710					
Ag	0.036±0.002	0.0288±0.0008	0.0333±0.0012	0.0307±0.0010	0.0353±0.0015
As	0.603±0.028	0.604±0.026	0.602±0.052	0.603±0.022	0.626±0.038
Cd	0.0221±0.0012	0.0228±0.0022	0.0232±0.0030	0.0243±0.0014	0.0218±0.0002
Cu	2.72±0.06	2.89±0.04	2.76±0.12	2.66±0.04	2.95±0.13
Pb	5.49±0.30	5.57±0.14	5.35±0.24	5.28±0.24	5.53±0.08
SRM 2711					
Cd	0.042±0.002	0.039±0.004	0.043±0.003	0.042±0.002	0.0417±0.0003
Cu	0.105±0.008	0.110±0.004	0.119±0.002	0.116±0.006	0.114±0.002
Pb	1.17±0.03	1.03±0.06	1.16±0.06	1.15±0.04	1.162±0.031

Ultraääniavusteisella liuotuksella saatiin vertailukelpoisia tuloksia mikroaltohajotuksen sekä refluksionin (ISO 11466 standardoitu menetelmä) kanssa (taulukko 5). Alkuainepitoisuuksien mittausta tapahtui ICP-OES-laitteella. Kuparin osalta menetelmällä ei saavutettu tilastollisesti yhtäsuurta sertifioitua pitoisuutta. Mikroaltohajotus antoi pienen saannon hopealle SRM 2710 (erittäin saastunut maa) ja lyijylle SRM 2711 (kohtalaisesti saastunut maa) kohdalla. Menetelmällä on mahdollista käsitellä jopa 50 näytettä 9 minuutin aikana ja ultraäänihauhe on edullinen laboratorioväline.

Ultraääniavusteisella liuotuksella nopeutettiin saastuneen maanäytteen viisivaiheista uuttoa Tessierin⁵⁷ menetelmän mukaisesti 17,5 tunnista 54 minuuttiin.⁴⁴ Tämä avaa uusia mahdollisuuksia ympäristön tilan tutkimisessa, jolloin on mahdollista teollisuusprosessien, saastuneiden maa-alueiden, kasvien ja eliöstön tilan seuranta.

5.3.3.4 Käyttö mineraalinäytteen hajottamiseen

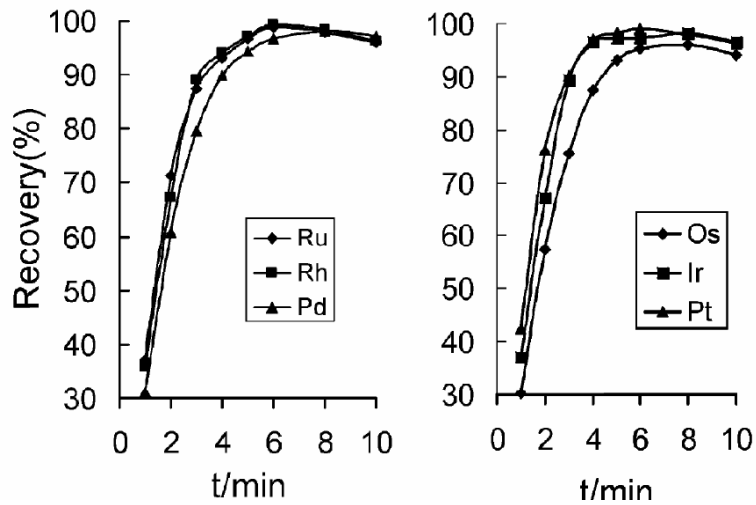
Chmilenko⁴⁸ *et al.* nopeuttivat näytteen hajottamista ultraäänellä. Näyte sekoitettiin lyijyasetaatin, soodan, booraksin ja tärkkelyksen kanssa upokkaaseen, jossa sitä kuumennettiin 1000 °C:ssa hehkutusuunissa. Kun näyte hehkui, kytkettiin ultraääni päälle ja sitä pidettiin päällä kunnes reaktio loppui. Vertailunäytettä pidettiin samalla tavalla uunissa ilman ultraääntä. Tulokset näkyvät kuvassa 24.



Kuva 24. Kullan saantoprosentti käsittelyajan funktiona ilman ultraäänikäsittelyä (1) ja ultraäänikäsittelyn kanssa (2).⁴⁸

Ultraäänellä 22 kHz:n taajuudella ja 8-9 W/cm² teholla saatiin liuotettua kaikki kulta viiden gramman näytemäärällä 15 minuutissa ja kymmenen gramman näytemäärä 20 minuutissa.⁴⁸ Pelkkä kuumennus uunissa tarvitsee tunnin kullan täydelliseen saantoon. Toinen vertailunäyte hajotettiin keittämällä sitä lasiastiassa kuningasvedessä tunnin ajan. Ultraäänen käyttäminen kuumentamisen yhteydessä paransi kullan, hopean ja palladiumin saantoa ja mittauksen tarkkuutta, nopeutti hajottamista ja vähensi uunin lämpötilaa 1100 °C:sta 1000 °C:een.

Lin ja Fengin⁵⁸ kokeessa näytettä sekoitettiin Ni, S, Na₂CO₃, Na₂B₄O₇ ja SiO₂ kanssa ja pidettiin saviastiassa 75 min 1050 °C:ssa. Jäähdytynyt näyte murskattiin huumareessa ja hajotettiin 6M HCl:ssä 90 °C:ssa 2-3 h ajan. 1 ml Te-liuosta (2 g/l) lisättiin, sekoitettiin ja lisättiin 2 ml SnCl₂-liuosta. Te-saostuma yhdistyi keraosaostuman kanssa lämmitettäessä. Jäähdytynyt liuos suodatettiin ja pestiin 10 % HCl:lla, saostuma siirrettiin 25 ml koeputkeen, johon lisättiin 0,5 ml kylmää HCl ja HNO₃ sekä 1 ml H₂O₂ ja suljettiin putket kaksinkertaisella parafilm-kerroksella. Putkia pidettiin ultraäänihauteessa 6-7 min ja liuosten lämpötila jäähdytettiin jääkylmällä vedellä ja lopuksi laimennettiin 25 ml tilavuuteen.

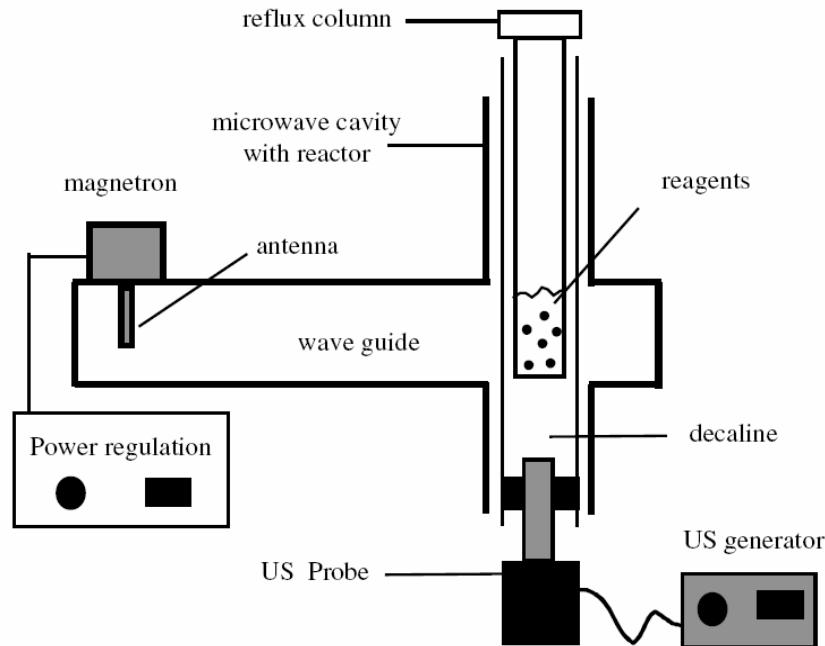


Kuva 25. Platinaryhmän metallien saantoprosentti ultraäänikäsittelyajan funktiona.⁵⁸

Yli kuuden minuutin käsittelyajoilla saantoprosentit pienenevät johtuen siitä, että suodos muuttui kolloidisemmaksi, mikä vaikutti näytteensyöttöön ICP-MS:lle heikentävästi.⁵⁸ Ultraääni nopeutti materiaalin hajoamista, saatiin hyviä saantoja ja lisäksi ei tarvittu käyttää isotooppilaimennusta ICP-MS:lla.

5.3.4 Yhdistelmätekniikka

Chemat et al. raportoivat ultraäänen ja mikroaaltojen samaan reaktoriin yhdistämisen tuomasta tehokkuudesta.⁵⁹ Ultraääni kiihdyttää vesimolekyylien pilkkoutumista radikaaleiksi jolloin atomien sekä ionien pinta-ala liuoksessa kasvaa. Mikroaallot voivat lisätä massansiirtoa. Ultraääni tuotetaan reaktorin pohjassa (kuva 26). Anturi ei kosketa suoraan reaktioseosta, jotta vältetään sähkömagneettisen kentän aiheuttamilta ongelmilta. Ultraääniaallot etenevät parhaiten viskoosittomassa väliaineessa, mikä mahdollistaa hyvän etenemisen sekä reagoimattomuuden mikroaaltojen kanssa.



Kuva 26. Yhdistetty mikroaalto-ultraäänihajotuslaitteisto.⁵⁹

Yhdistelmätekniikalla saatiin kahdesta eri elintarvikeöljystä liuotettua kupari 25 ja 35 minuutissa kun vastaava aika tavallisella mikroaaltohajotuksella kesti 40 ja 50 min.

6 Alkuainepitoisuuksien mittaaminen

6.1 Plasmaemissiospektroskopia (ICP-OES)

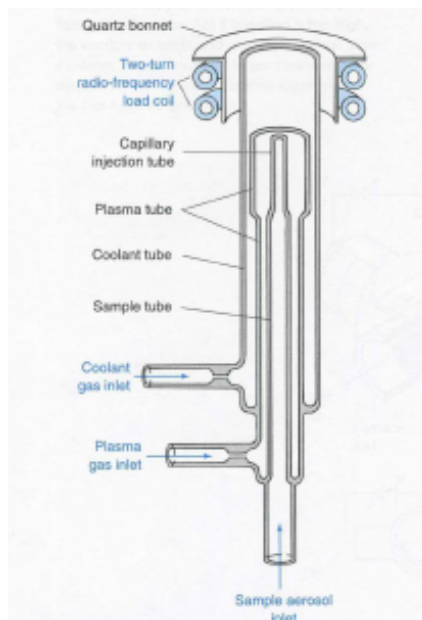
Plasmaemissiospektroskopiassa plasman korkea lämpötila, stabiilisuus ja inertti argonkaasu yhdessä poistavat liekkitekniikassa havaittavia ongelmia.⁶⁰ Korkeassa lämpötilassa kemialliset häiriöt ovat pieniä, ionisaatio on tehokasta ja oksideja ei muodostu helposti. Mittaukset voidaan tehdä laajalla lineaarisella pitoisuusalueella samoilla säädöillä kalibroinnin jälkeen.³⁶ Konsentroitien ja laimennoksien tarve vähenee. Etuna on useiden alkuaineiden samanaikainen määrittäminen ja sitä varten on kaupallisia yhdistelmästandardeja, herkkyys on korkea tehokkaan atomisoinnin takia ja molekyylien emissio on vähäistä sillä hyvin harva molekyyli virittyy.³⁶ Matriisimodifikaattoria tai ionisaatiopuskuria ei tarvita.

6.1.1 Toimintaperiaate

Atomiemissiospektroskopiassa vapaa atomi tai ioni viritetään pysymättömälle energiatilalle jopa 10 000 K lämpötilassa.^{36,61} Atomien palatessa takaisin perustilalle ne emittoivat annoksen valoenergiaa, jonka määrä riippuu suoraan virittyneiden atomien lukumäärästä ja siten alkuaineen pitoisuudesta. Emissio mitataan jokaiselle alkuaineelle ominaisella aallonpituudella, jolla intensiteetti on mahdollisimman korkea ja taustaemissio mahdollisimman pieni sekä häiriöt vähäisiä. Alkuainepitoisuus saadaan luettua pitoisuudeltaan tunnettujen standardiliuosten emissioista muodostetulta kalibrointisuoralta.⁶¹

6.1.2 Plasman syntyminen

Erittäin puhdas argonkaasu virtaa 10-20 l/min plasmasoihdun läpi (kuva 27).^{36,60,61} Teslapurkauksen kipinä ionisoi kaasun argonkationeiksi ja vapaiksi elektroneiksi. Elektronit kulkevat radiotaajuuskentän vaikutuksesta nopeasti ympyränmuotoista liikettä ja törmäävät neutraaleihin atomeihin ja ionisoivat niitä edelleen.^{36,60,62} Energia siirtyy kaasulle ja kentän sisällä elektronit ja ionit yhdistyessään radiotaajuusvirran kanssa lämpenevät, ionisoituminen kasvaa ja plasma alkaa laajenemaan. Elektronit absorboivat energiaa jolloin lämpötila plasmassa pysyy 6000-10 000 K:ssa.⁶¹



Kuva 27. ICP-OES-laitteistossa käytettävä plasmasoihdu⁶⁰

6.1.3 Spektrometrilaitteisto

Nebulisaattorissa näyte sekoitetaan nestemäisen kaasun kanssa aerosoliksi. Alkuaineiden toteamisrajat pienenevät käytettäessä ultraääninebulisaattoria, jossa näyte sumutetaan plasmaan hienona aerosolina Ar-virtauksen avulla, liuotin haihtuu ja sitten kondensoituu. Plasman energiaa ei tällöin tarvita liuottimen haihduttamiseen ja sitä on enemmän käytettävissä atomisointiin.⁶⁰ Emissiosäteily ohjataan mono- tai polykromaattoriin ja valointensiteetti mitataan valomonistimella.⁶³

ICP-OES:n laitetekniikka mahdollistaa plasman katsomisen sekä aksiaalisesti että myös peilin kautta radiaalisesti. Edellisellä voidaan mitata pienempiä ja jälkimmäisellä jopa 10 kertaa suurempia pitoisuuksia edelliseen verrattuna.⁶¹ Laitteen resoluutio on oltava hyvä, jotta vierekkäiset emissioviivat saadaan erotettua ja taustaemissio on vähäistä.⁶² Optisessa laitteistossa monokromaattori päästää kerrallaan läpi vain tiettyä aallonpituutta olevaa valoenergiaa ja keskittää haluttua aallonpituutta omaavaa säteilyä detektorille. Uusissa laitteissa on käytetty kiinteän tilan detektoreita, jotka perustuvat CCD-kennojen hyödyntämiseen, mikä poistaa yksittäisten detektorien käytön.⁶¹ Häiriöitä tekniikassa voidaan poistaa valitsemalla toinen mittausaallonpituus, vähentämällä tietokoneohjelmalla analyytin intensiteetistä häiritsevän alkuaineen intensiteetti tai jakamalla intensiteetti analyytistä, nollassa sekä matriisista johtuviin osiin.⁶¹ Taustankorjaus voidaan tehdä yksi- tai kaksipistekorjauksella piikin molemmin puolin.

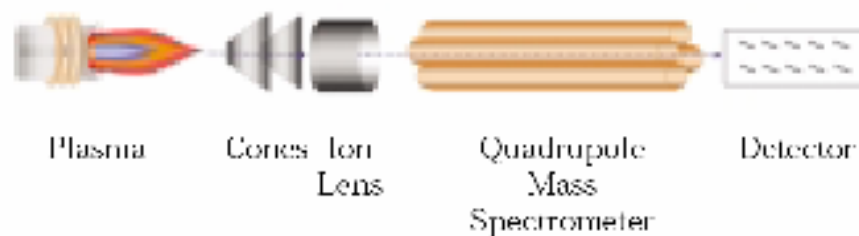
6.2 Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometri (ICP-MS)

Tekniikassa erotetaan ionit niiden massa-varaussuhteen perusteella.⁶⁴ Kvadrupoli erottelee ioneita niiden massan ja varauksen mukaan hyvin tarkasti. Se sisältää neljä sauvaa, joiden läpi voi kulkea kerralla vain tietyn massa/varaus-suhteen omaavia ioneja. Tätä säädellään jännitteillä ja taajuuksilla ja niitä voidaan nopeasti muuttaa, mikä mahdollistaa useiden alkuaineiden määrittämisen samanaikaisesti.

Menetelmällä pystytään mittaamaan suurin osa alkuaineista jopa pitoisuuksissa ppt tai alle. Erotuksena muihin atomiabsorptiotekniikoihin on se, että menetelmällä mitataan ioneja valoenergian sijaan. Saman massaluvun omaavat isotoopit sisältävät yhtä paljon protoneja

mutta eri määrän neutroneita ytimessä ja siten erottelu on mahdollista. Atomit viritetään plasmalla kuten ICP-OES:lla, tosin ICP-MS:n plasmaionilähde hajottaa tehokkaammin molekyylit ja sillä voidaan mitata vain ioneja. Toisaalta ICP-OES:n ja AAS:n verrattuna suuri ero on se, että ICP-MS mittaa jokaisen alkuaineen jokaisen isotoopin.

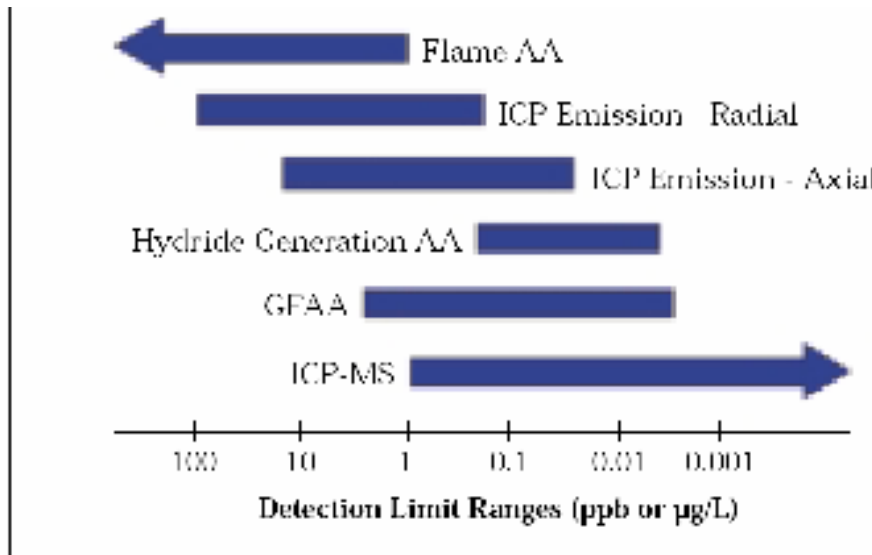
Spektrometrilaitteisto (kuva 28) sisältää osin samoja osia kuin neste- ja kaasukromatografieihin kytketyt massaspektrometrit. Näyte johdetaan aerosolina laitteeseen kuten ICP-OES- ja atomiabsorptiotekniikoissa. Se ionisoituu plasmassa mutta kulkee välipinnan ja ionilinssin läpi massaspektrometrin puolelle. Välipintaa tarvitaan siksi että lämpötila ja paine-erot plasman ja erotteluosan puolella ovat suuria. Osien välille imetään pumpulla vakuumi ja ionit kulkevat pienien rakojen läpi eroteltavaksi. Detektorilla signaalin intensiteetin suuruus muutetaan pitoisuuslukemaksi. Välipinnan takana ionilinssi kasaa pääasiassa positiivisia ioneja yhteen säteeksi positiivisesti varatun sylinterin läpi. Detektorissa kationit osuvat dynodille, jolloin vapautuu elektroneita, jotka edelleen voivat osua toiselle dynodille vapauttaen lisää elektroneita ja samalla vahvistuu mitattava pulssi, josta voidaan laskea ensimmäiselle dynodille saapuneiden ionien lukumäärä. ICP-MS-laitteistoa kuten muitakin atomiabsorptiotekniikoita hallinnoidaan tietokoneella erilaisilla ohjelmistoilla.



Kuva 28. ICP-MS-laitteiston kaaviokuva⁶⁴

Häiriöitä voidaan poistaa käyttämällä vaihtoehtoisia aallonpituutta tai valitsemalla erilainen näytteenkäsittely.⁶¹ Myös häiritsevän alkuaineen intensiteetin vähentäminen analyytin intensiteetistä voidaan tehdä kuten ICP-OES:lla. Korkean resoluution massaspektrometrit pystyvät erottelamaan saman isotooppiluvun omaavat yhdisteet, jotka aiheuttavat isobaarisen häiriön esim. $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ja $^{56}\text{Fe}^+$. Ionilinssin ja kvadropolin väliin lisätty solu, joka sisältää toisen kvadropolisuodattimen kontrolloiduissa olosuhteissa kaasufaasissa on poistanut plasmasta ja matriisista johtuvia häiriöitä.

Plasmatekniikoilla on erittäin laaja dynaaminen mittausalue (kuva 29) ja paras herkkyys atomispektroskopiitekniikoista on ICP-MS:lla. Optisella plasmaemissiotekniikalla voidaan mitata suurempia pitoisuuksia.⁶⁴



Kuva 29. Tyypilliset mittausalueet eri atomispektroskopiitekniikoilla.⁶¹

6.3 Röntgenfluoresenssi spektrometri (XRF)

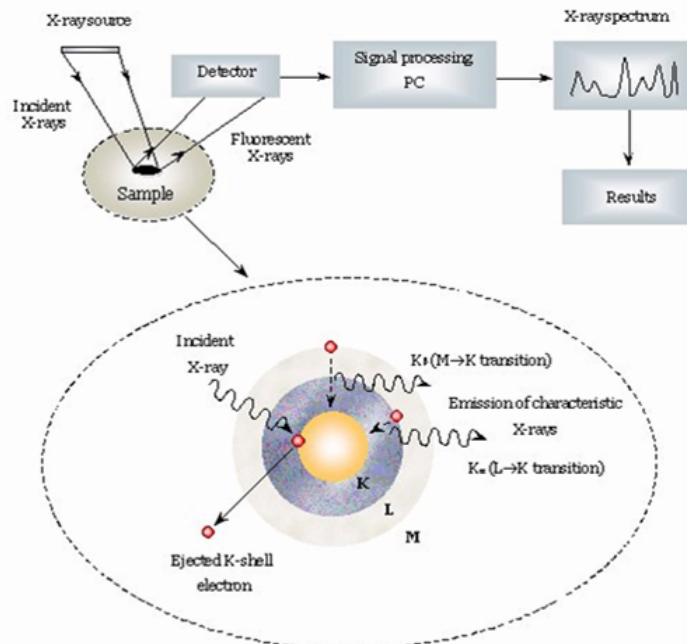
6.3.1 Toimintaperiaate

Kun näytettä säteilytetään korkeaenergisillä röntgensäteillä irtoaa atomin sisäelektronikuorilta elektroneja (kuva 30).^{36,62} Tällöin uloimpana olevilta elektronikuorilta elektroneja siirtyy vapaille paikoille ja tästä vapautuva energia emittoituu röntgensäteilynä.⁶² Jokaisen alkuaineen atomit emittoivat säteilyä ominaisella aallonpituudella, jolla esiintyvän signaalin korkeus kuvaa alkuaineen määrää.⁶³ Riippuen näyttematriisista toteamisrajat ovat 10-100 ppm.⁶³ Näytteen ja standardien matriisien eroavaisuuden vaikutus voidaan huomioida käyttämällä standardinlisäysmenetelmää kalibroinnissa tai tekemällä matemaattisia korjauksia mittaustuloksille.⁶²

6.3.2 Kenttäkäyttöiset laitteet

Kenttäkäyttöisillä analysaattoreilla voidaan mitata usean alkuaineen pitoisuus semikvantitatiivisesti.⁶³ Säteilyä voi absorboitua näytteeseen tai siitä voi sirota sitä.⁶²

Analyysi suoritetaan useimmiten menetelmän US EPA Method 6200 mukaisesti. Boori ja sitä raskaammat metallit on mahdollista mitata jopa mg/kg-pitoisuustasolla alkuaineesta ja näyttemateriaalista riippuen.⁶² Kenttämittauksen tarkoitus on antaa suuntaa-antava analyysi, jota voidaan hyödyntää esimerkiksi kierrätysmetallien lajittelussa sekä niiden taloudellisen arvon määrittämisessä. Menetelmä ei tuhoa näytettä, se on nopea ja edullinen.⁶³ Kenttälaitteissa käytetään radioaktiivista lähdettä.³⁶ Laitteessa on kaksi suodatinta, joista ensimmäinen absorboi halutun alueen alapuolista energiaa ja jälkimmäinen yläpuolista energiaa. Halutun alkuaineen vastaavaa aallonpituutta olevaa energiaa johdetaan näytteeseen ja vapautuva energia detektoidaan (kuva 30). Säteilyn voimakkuus on paljon heikompaa kuin röntgenputkessa tuotettu säteily. Siksi energianlähde, näyte ja detektori pitää olla lähikosketuksessa. Säteily tuotetaan radioisotooppilähteillä tai röntgensädeputkessa. Fe-55, Co-57, Cd-109- ja Am-241 ovat tunnetuimpia lähteitä.⁶³ Ne emittoivat tarkkoja määriä energiaa kvantteina ja siten niillä voidaan tarkasti virittää haluttu määrä atomeja. Usean säteilylähteen käyttäminen mahdollistaa monialkuaineanalytiikan. Röntgensädeputken anodi valitaan määritettävien alkuaineiden mukaan. Kenttälaitteissa on käytetty pienikokoisia, jäähdytettyjä detektoreita, jotka ovat puolijohdeteknologian sovelluksia.⁶³



Kuva 30. Röntgenfluoresenssin periaate ja mittauksen käytännön toteutus.⁶³

6.4 Analysointimenetelmien vertailu

6.4.1 Määritykset kuparireferenssimateriaaleista

Referenssimateriaalin sertifiomisprosessia varten valmistettiin neljä referenssimateriaalia, joissa sulaan kupariin seostettiin 22 siinä tavallisesti epäpuhtautena esiintyvää alkuainetta.⁶⁵ Materiaalit lähetettiin 16 eri laboratorioon mitattavaksi, joissa ne mitattiin 9 eri analyysimenetelmällä. Laboratorioita pyydettiin tekemään jokaisesta materiaalista 6 riippumatonta mittausta valitsemallaan analyysimenetelmällä ja ilmoittamaan niiden keskiarvotulos. Kalibroinnissa suositus oli käyttää puhtaiden alkuaineiden standardeja.

Tutkimuksessa määritettiin LOD (taulukko 6) ja LOQ jokaiselle alkuaineelle eri analyysimenetelmällä.⁶⁵ Tosin ne riippuvat aina kokeellisista parametreista ja tulokset ovat enemmän suuntaa antavia. Neljän referenssimateriaalin sertifioidut pitoisuudet laskettiin hyväksytyjen analyysitulosten keskiarvona. ICP-MS:lla mitatut tulokset on esitetty myös taulukossa 6.

Taulukko 6. Referenssimateriaalin BAM-M382 sertifioidut pitoisuudet ja siitä mitatut ICP-MS mittaustulokset sekä LOD ICP-OES:lle ja ICP-MS:lle. Alkuaineet Ag, Cr, Fe, Ni, Pb ja Zn⁶⁵. Pitoisuudet [mg/kg] ja [µg/l](ICP-OES:n LOD)⁶⁵

	BAM-M382		LOD ^a	
	Sertifioitu pit. ^a [mg/kg]	ICP-MS ^b [mg/kg]	ICP-MS ^c [mg /kg]	ICP-OES ^d [µg/l]
Ag	1,8±0,2	2,00±0,01	0,0004 ^d	
Cr	0,56±0,06	0,53±0,02	0,04 [*]	0,4
Fe	6,0±0,4	6,6±0,2	0,8	0,4
Ni	1,7±0,2	1,77±0,03	0,0003 ^d	0,5
Pb	1,0±0,2	0,97±0,01	0,0001 ^d	2,5
Zn	6,0±0,5	6,11±0,07	0,029	0,3

^aKeskiarvo ja standardipoikkeama 95 % luotettavuustasolla

^bKolmen laboration keskiarvotulos

^cMitattu 1 g/l Cu-liuoksesta (*0,4 g/l Cu-liuoksesta)

^dArtikkelissa todennäköisesti virhe, oikea yksikkö mg/kg

Mitattu matriisivapaasta liuoksesta (häiritsevät alkuaineet poistettu kersaostamalla La(OH)₃:n kanssa tai elektrolyysillä).

ICP-OES ja ICP-MS olivat hyviä silloin kun määritettiin pitoisuuksia mg/kg aina 1 %:n asti.⁶⁵ ICP-OES:lla ei pystytty mittaamaan kaikkia alkuaineita niiden alhaisten pitoisuuksien vuoksi. ICP-MS:lla esiintyi ei-spektroskopisia häiriöitä herkemmin kuin ICP-OES:lla. Tuloksena muiden metallien mittauksen herkkyyys väheni. ICP-MS:lla kuparimatriisi aiheutti matriisihäiriötä massavarausluvuilla 63 ja 65, mikä otettiin huomioon mitattaessa nikkeliä ja sinkkiä. Tulokset olivat vertailukelpoisia grafiittiuunilla mitattujen tulosten kanssa. Sertifioidun pitoisuuden ollessa < 1 mg/kg pystyttiin ICP-MS:lla mittaamaan vielä sitäkin pienempiä pitoisuuksia.

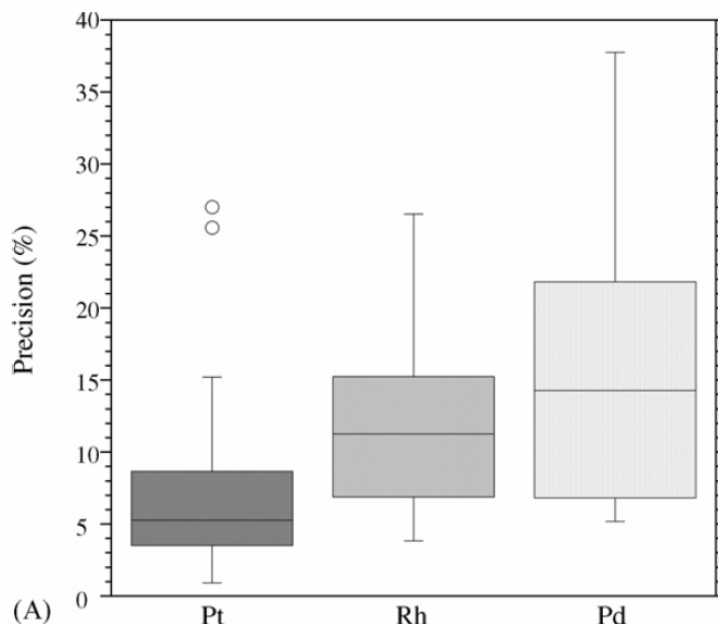
6.4.2 Määritykset platinaryhmän alkuainestandardista BCR-723

Ongelmallisin mitattava platinaryhmän alkuaine on ollut palladium.⁶⁶ Sitä ei ole pystytty mittaamaan luotettavasti katupölynäytteistä vaikka on käytetty matemaattista korjausta ja telluuri uudelleenkonsentroitua. Myös spektraalihäiriöitä (⁸⁹Y¹⁶O) ja (⁴⁰Ar⁶⁵Cu) on havaittu ilmanäytteistä palladiumia määritettäessä. Spektraalihäiriöiden vähentämiseksi on käytetty kationinvaihto kolonnia (Dowex AG 50X-8).

Vuonna 2002 tuli markkinoille ensimmäinen ympäristötaustainen standardi (Pd, Pt ja Rh).⁶⁶ Pölymainen materiaali kerättiin Tanzenbergin tunnelin katosta Itävallassa vuonna 1998 ja se täytti tarkat analyttisten laboratorioden laatuvaatimukset sertifioiduksi referenssimateriaaliksi. Sen Pd-, Pt- ja Rh-pitoisuudet määritettiin eri menetelmillä useissa laboratorioissa, jotka ilmoittivat yhden analyysituloksen/alkuaine kuuden rinnakkaisnäytteen keskiarvona. Kaikkien tilastollisesti hyväksytyjen analyysitulosten keskiarvo määrättiin sertifioiduksi pitoisuudeksi virherajoiheen jokaiselle alkuaineelle.

Standardista on määritetty näiden alkuaineiden pitoisuuksia pääasiassa ICP-MS:lla, myös ET-AAS ja neutroni aktivaatio analyysiä on käytetty.⁶⁶ Hajotusreagenssina on käytetty kuningasvettä sekä kuningasveteen lisättyä fluorivetyhappoa, mikä ei juurikaan ole parantanut näytteen hajotustehokkuutta. Tutkimustulosten julkaisupäivään mennessä vain kaksi määritystä oli tehty kiinteästä näytteestä ja kummassakin mittaustulosten hajonta on ollut suurta. Toisessa näytemäärä oli vain neljä milligrammaa, mikä osaltaan vaikuttaa tulosten suureen hajontaan. Ainakin 25 raportissa näytemäärä on ollut vähintään 100 milligrammaa. Näytemäärän ollessa vähemmän, näytteen heterogeenisuus ja rinnakkaisnäytteiden välinen vaihtelu oli suurta. Pt:n määrittäminen on raportoitu 28 kertaa,

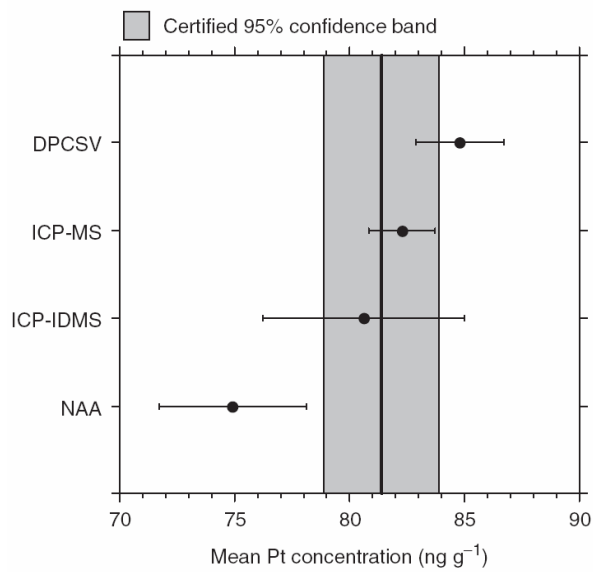
rhodiumin ja palladiumin 13 kertaa tuloksien hajonnan kasvaessa tässä järjestyksessä (kuva 31).



Kuva 31. Kirjallisuudessa BCR-723-standardin mittaustulosten tarkkuus [%]: Pt (28 määrittystä), Rh (N=13) ja Pd (N=13). Laatikot sisältävät 50 % tuloksista. Viiva laatikoiden sisällä on mediaani ja janat ilmoittavat tulosten vaihteluvälin.⁶⁶

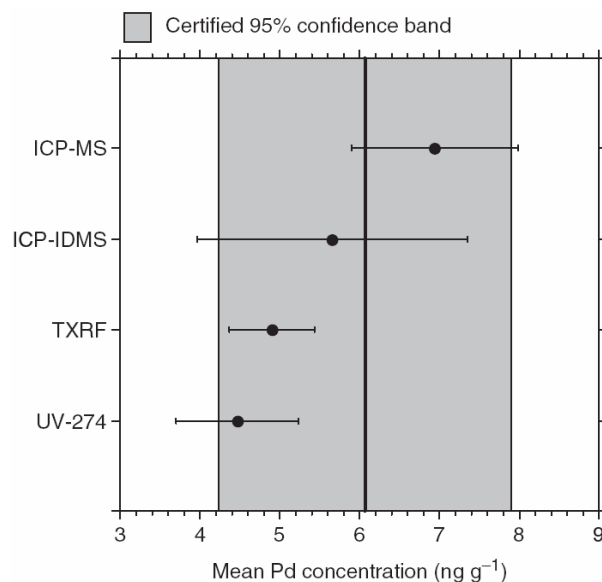
Tulokset, joista laskettiin BCR 723:n sertifioidut Pd- ja Pt-pitoisuudet

Sertifioimisprosessissa materiaalista mitattiin jokaisessa laboratoriossa ohjeiden mukaan 6 rinnakkaismäärittystä. Sutherland⁶⁷ laski jokaisen hyväksytyt analyysitulosten rinnakkaisnäytteiden pitoisuudet yhteen ja edelleen niiden keskiarvon sekä tulosten vaihteluvälin. Platinalla sertifioituun arvoon hyväksytyjen 16 keskiarvotuloksen (N=96) pitoisuuksien oli pienin. Toiseksi pienin hajonta oli rhodiumilla 9 määrittystä (N=54) ja suurin palladiumilla (8 määrittystä, N=48). Platinan mittausten menetelmiä olivat DPSCV, ICP-MS, ICP-IDMS (kuva 32) sekä NAA ja palladiumin ICP-MS, ICP-IDMS, TXRF ja UV-274 (kuva 33). Viimeinen tarkoittaa UV-detektointia aallonpituudella 274 nm korkean erotuskyvyn nestekromatografian jälkeen.



Kuva 32. BCR 723-standardimateriaalin sertifoimisprosessin hyväksytyjen tulosten Pt-pitoisuuden keskiarvot 95 % luottamusvälillä eri määrittämenetelmillä: DPCSV (N=24), ICP-MS (N=42), ICP-IDMS (N=12) ja NAA (N=18) [ng/g].⁶⁷

ICP-MS:lla mitattiin eniten rinnakkaisnäytteitä pienimmillä tulosten hajonnalla. NAA:n tulokset eivät saavuta sertifoitua pitoisuutta 95 % luottamustasolla.



Kuva 33. BCR 723-standardimateriaalin sertifoimisprosessin hyväksytyjen tulosten Pd-pitoisuuden keskiarvot 95 % luottamusvälillä eri määrittämenetelmillä: ICP-MS (N=24), ICP-IDMS (N=12), TXRF (N=6) ja UV-274 (N=6) [ng/g].⁶⁷

Pd-pitoisuudet mitattiin ICP-MS-tekniikalla 24 rinnakkaisnäytteestä vain noin 1 ng/g hajonnalla.⁶⁷ Menetelmä on siis hyvin herkkä ja siten käyttökelpoinen mittaamaan alhaisia jalometallipitoisuuksia. Huomioitavaa on että mitattava pitoisuus oli vain muutamia nanogrammoja grammassa. Analyysimenetelmien vertailun kannalta olisi järkevää kehittää uusi korkeampia Pd-, Pt- ja Rh-pitoisuuksia sisältävä sertifioitu referenssimateriaali jolloin esim. ICP-OES:n ja ET-AAS:n herkkyys riittäisi sen mittaamiseen.

7 Yhteenveto

Analysointiketjun kokonaisvirhe on summa näytteenoton sekä mittauksen virheistä. Näytteenoton epävarmuutta vähentämällä voidaan analysointiketjun kokonaisepävarmuutta pienentää eniten. Se voidaan tehdä automatisoimalla näytteenotto ja lisäämällä osanäytteiden, jotka yhdistetään kokoomanäytteeksi, määrää. Automatiikka näytteenotossa mahdollistaa määrän lisäämisen, mutta lisää kustannuksia. SER-materiaalinrikastusprosessista voisi automaattinen näytteenotin ottaa kuljetinhihnan alta esimerkiksi 10 näytettä tunnissa joko 6 minuutin välein tai satunnaisesti aina yhden näytteen 10 minuutin jakson aikana. Näytteenotin pitää suunnitella siten, että se ei hylji tietyn tyyppisiä kappaleita ja ei mene tukkoon. Tunnetuin sovellus on laatikkokeräin. Alun perin kaivoksilla tehtyjen empiiristen kokeiden perusteella laadittua Gy:n näytteenottoteoriaa voidaan soveltaa esikäsitellyn SER:n kierrätysprosessin näytteenotossa sekä homogenisoinnissa. Virheetöntä näytteenottoa ei voida koskaan suorittaa tällaisesta materiaalista sen heterogeenisuuden takia.

Primäärinäyte täytyy pienentää hajotusta varten eri vaiheissa murskaamalla, seulomalla ja jakamalla mahdollisimman homogeeniseksi analyysinäytteeksi, jonka koko on mikroalto- ja ultraääniavusteisessa hajotuksessa tavallisesti alle gramma. Esikäsitellyn ja koneellisen prosessoinnin jälkeen kuparipitoista pääasiassa piirilevyjä, kuparilankoja ja muovia sisältävää materiaalia voidaan pienentää kuulamyllyllä sekä jauhavalla myllyllä. Kummankin käsittelyn läpikäyneistä näytteistä metalleja on mitattu hyvin vähän pienimmistä (<0,15 mm) fraktioista, niitä oli enemmän 0,5-1 mm raekokoa olevissa fraktioissa. Jalometallit esiintyvät kuitenkin hienojakoisena pölynä, mistä kerrotaan kokeellisessa osassa. Kovat metallikappaleet, kuten ruostumattomat teräkset eivät

välttämättä murskaudu jauhavassa myllyssä ja ne pitää poistaa ennen jauhamista. Koneellinen jakaminen tuottaa mittaustuloksiin pienimmän ja käsin kauhalla tehty suurimman hajonnan.

SER-näytteiden hajottamista on tutkittu yleensä varsin vähän, eniten mikroaaltohajotuksella. Siinä pystytään korkeassa paineessa sekä lämpötilassa hajottamaan näytteet pienellä reagensimäärällä, haittapuolena on pitkä kesto. Ultraääniavusteisella liuotuksella on hajotettu monentyyppisiä näytteitä ja osoitettu sen vertailtavuus mikroaalto- sekä refluksiointihajotuksen kanssa. Se on helppo toteuttaa hauteessa ja on menetelmänä nopea johtuen ultraäänialtojen liukenemista katalysoivan vaikutuksen takia. Menetelmällä ei välttämättä saada kaikkea kuparia liuotettua, mitä pitäisi tutkia enemmän. Tekniikan yhdistäminen mikroaaltolähteen kanssa samaan reaktoriin on nopeuttanut hajotusta tavalliseen mikroaaltohajotukseen verrattuna.

Alle gramman näytemäärien käyttö edellyttää huolellista näytteenottoa sekä hienokokoista näytettä. Näytemäärän kasvattaminen näyttäisi vähentävän alkuainepitoisuuksien mittausten hajontaa, mikä on raportoitu mikroaalto- sekä refluksiointihajotuksilla (Be, Cd, Cu, Pd). Sama ilmiö on havaittu jalometalleja lukuun ottamatta työn kokeellisessa osassa. Hajotuksissa on reagenssien sekä astioiden oltava puhtaita ja vältettävä metallien (esim. hopea) saostumista klorideina. Kullan ja platinan vuoksi näytteitä on hajotettu joko väkevällä tai laimennetulla kuningasvedellä. Kolmivaiheisessa liuotuksessa osa matriisin metalli-ioneista on hapetettu ensin typpihapolla (1+2) nitraateiksi jolloin kullan liuotus on helpottunut.

SER-näytteitä on analysoitu eniten ICP-MS:lla sen hyvän erottelukyvyn takia. Kuitenkin tällaisessa materiaalissa pienimmät alkupitoisuudet (Au, Ag, Pd ja Pt) ovat yli mg/kg-tasoa ja muut alkuaineet (Cu, Zn, Fe, Cr, Ni ja Pb) monta kertaluokkaa suurempina pitoisuuksina, jolloin ICP-OES:n herkkyys riittää ja on vertailukelpoinen mittalaite. Kyseisillä menetelmillä voidaan mitata näytteet laajalla pitoisuusalueella yhdellä kalibroinnilla. Plasmassa atomisointi on tehokasta, mikä poistaa liekkitekniikoissa esiintyviä häiriöitä. Kummassakin menetelmässä havaittavia häiriöitä pystytään korjaamaan joko matemaattisesti, valitsemalla vaihtoehtoinen aallonpituus tai erilainen näytteenkäsittely.

Kenttäkäyttöisellä XRF-sovelluksella saadaan semikvantitatiivinen mittaustulos, jota voidaan käyttää apuna kierrätysmetallien lajittelussa sekä niillä käytävän kaupankäynnin tukena. Palladiumia ei olla pystytty mittaamaan hyvällä toistettavuudella millään mittaamenetelmällä pölymäisestä platinaryhmän alkuainestandardista BCR-723, jossa sen sertifioitu pitoisuus on $6,0 \pm 1,83$ ng/g. Silloinkin ICP-MS:n herkkyys on riittänyt pitoisuuksien mittaamiseen hyvin pienellä tulosten hajonnalla.

8 Kirjallisuusviitteet

1. C. Segebade, P. Bode ja W. Goerner, The problem of large samples: An activation analysis study of electronic waste material, *J. Radioanal. Nucl. Chem*, **2007**, 271(2), 261-268.
2. http://www.stat.fi/til/jate/2004/jate_2004_2006-09-05_tau_001.html. (13.5.2008)
3. http://www.stat.fi/til/jate/2005/jate_2005_2007-06-20_tau_001.html. (13.5.2008)
4. http://www.stat.fi/til/jate/2006/jate_2006_2007-11-15_tie_001.html. (13.5.2008)
5. <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2004/20040852>. (11.5.2008)
6. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32002L0096:EN:HTML>. (11.5.2008)
7. <http://www.ytl.fi/toimialat/terveysteknologia/SER-artikkeli2005.pdf>. (17.5.2008)
8. <http://www.elker.fi/fi/SER-kierratys>. (17.5.2008)
9. <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/1993/19931072?search%5Btype%5D=pika&search%5Bpika%5D=j%5C%3%A4telaki%201072%2F1993>. (11.5.2008)
10. www.serty.fi. (17.5.2008)
11. www.nera.fi/fi/. (17.5.2008)
12. A. Vattulainen, suullinen tiedonanto 12.9.2007.
13. P. Gy, *Sampling of Particulate Materials, Theory and Practice*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1982.
14. J.W. Merks, *Sampling and Weighing of Bulk Solids*, Trans Tech Publications, Clausthal-Zellerfeld, 1985.
15. O. Niemelä, *Tutkimusprojekti Näytteenotto jauheista*, Vuorimiesyhdistys, 1989.
16. P. Minkkinen, FINAS S51/2000 *Opas näytteenoton teknisten vaatimusten täyttämiseksi akkreditointia varten, Liite 1, Näytteenoton virhelähteet, luotettavuuden estimointi ja näytteenottoketjun optimointi*, Mittatekniikan keskus, Helsinki, 2000.
17. J.C. Miller ja J.N. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, 4. painos, Ellis Horwood PTR Prentice Hall, Essex, 2000.
18. L. Petersen, P. Minkkinen ja K.H. Esbensen, Representative sampling for reliable data analysis: Theory of Sampling, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **2005**, 77(1-2), 261-277.
19. L. Petersen ja K.H. Esbensen, Representative process sampling for reliable data analysis - a tutorial, *J. Chemom.*, **2005**, 19(11-12), 625-647.

20. J. Pawliszyn, *Sampling and sample preparation for field and laboratory : fundamentals and new directions in sample preparation*, Wilson and Wilson`s comprehensive analytical chemistry, vol. 37, Elsevier, Amsterdam, 2002.
21. R. Heikka, *Sampling and Calibration in Process Analytical Chemistry*, Lappeenrannan teknillisen korkeakoulun väitöskirja, Finnish Academy of Technology, Espoo, 1998.
22. D. Wallace ja B. Kratochvil, Visman Equations in the Design of Sampling Plans for Chemical Analysis of Segregated Bulk Materials, *Anal. Chem.*, **1987**, 59(2), 226-232.
23. L.E. Macaskie, N.J. Creamer, A.M. Essa, N.L. Brown, A new approach for the recovery of precious metals from solution and from leachates derived from electronic scrap, *Biotechnol. Bioeng.*, **2007**, 96(4), 631-639.
24. R.V. Murugan, S. Bharat, A.P. Deshpande, S. Varughese ja P. Haridoss, Milling and separation of the multi-component printed circuit board materials and the analysis of elutriation based on a single particle model, *Powder Technol.*, **2008**, 183(2), 169-176.
25. L. Petersen, C.K. Dahl ja K.H. Esbensen, Representative mass reduction in sampling—a critical survey of techniques and hardware, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **2004**, 74(1), 95-114.
26. J. Cui ja E. Forssberg, Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review, *J. Hazard. Mater.*, **2003**, 99(3), 243-263.
27. N. Mohabuth, P. Hall ja N. Miles, Investigating the use of vertical vibration to recover metal from electrical and electronic waste, *Miner. Eng.*, **2007**, 20(9), 926-932.
28. H.M. Veit, A. M. Bernardes, J. Z. Ferreira, J. A. S. Tenório ja C. de Fraga Malfatt, Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. *J. Hazard. Mater.*, **2006**, 137(3), 1704-1709.
29. W.J. Hall ja P.T. Williams, Processing waste printed circuit boards for material recovery, *Circuit World*, **2007**, 33(4), 43-50.
30. P. Sheng ja T.H. Etsell, Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia, *Waste Manage. Res.*, **2007**, 25(4), 380-383.
31. C.E. Housecroft ja A.G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, Prentice Hall, Essex, 2001.
32. M. Balcerzak, Sample Digestion Methods for the Determination of Traces of Precious Metals by Spectrometric Techniques, *Anal. Sci.*, **2002**, 18(7), 737-750.
33. P. Naumanen, J. Sorvari, O. Pyy, P. Rajala, R. Penttinen, J. Tiainen ja S. Lindroos, *Ampumarata-alueiden pilaantunut maaperä-Tutkimukset ja riskien hallinta*, Pohjois-Karjalan Ympäristökeskus, Joensuu, 2002.

34. T. Ernst, R. Popp, M. Wolf ja R. van Eldik, Analysis of eco-relevant elements and noble metals in printed wiring boards using AAS, ICP-AES and EDXRF, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2003**, 375(6), 805-814.
35. Z. Li, L. Zhou ja F. Tan, Influence of sample pre-treatment on the determination of tracesilver and cadmium in geological and environmental samples by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry, *Microchim. Acta*, **2006**, 156(3-4), 263-269.
36. B.B. Kebbekus ja S. Mitra, *Environmental chemical analysis*, Blackie Academic & Professional, London, 1998.
37. V. Camel, Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples, *Trends Anal. Chem.*, **2000**, 19(4), 229-248.
38. E. Smith ja E.A. Arsenault, Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry, *Talanta*, **1996**, 43(8), 1207-1268.
39. A. Limbeck, Microwave-assisted UV-digestion procedure for the accurate determination of Pd in natural waters, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 575(1), 114-119.
40. H. Matusiewicz ja M. Lesiński, Electrodeposition Sample Introduction for Ultra Trace Determinations of Platinum Group Elements (Pt, Pd, Rh, Ru) in Road Dust by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **2002**, 82(4), 207-223.
41. T. Ernst, R. Popp ja R. van Eldik, Quantification of heavy metals for the recycling of waste plastics from electrotechnical applications, *Talanta*, **2000**, 53(2), 347-357.
42. L.A. Fernando, W.D. Heavner ja C.C. Gabrielli, Closed-Vessel Microwave Dissolution and Comprehensive Analysis of Steel by Direct Current Plasma Atomic Emission Spectrometry, *Anal. Chem.*, **1986**, 58(2), 511-512.
43. A. Ilander ja A. Väisänen, An ultrasound-assisted digestion method for the determination of toxic element concentrations in ash samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 602(2), 195-201.
44. A. Väisänen ja A. Kiljunen, Ultrasound-assisted sequential extraction method for the evaluation of mobility of toxic elements in contaminated soils, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **2005**, 85(14), 1037-1049.
45. A. Väisänen, R. Suontamo, J. Silvonen ja J. Rintala, Ultrasound-assisted extraction in the determination of arsenic, cadmium, copper, lead, and silver in contaminated soil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2002**, 373(1-2), 93-97.

46. T. Lukkari, S. Teno, A. Väisänen ja J. Haimi, Effects of earthworms on decomposition and metal availability in contaminated soil: Microcosm studies of populations with different exposure histories, *Soil Biol. Biochem.*, **2006**, 38(2), 359-370.
47. F. Priego-Capote ja M.D. Luque de Castro, Analytical uses of ultrasound I. Sample preparation, *Trends Anal. Chem.*, **2004**, 23(9), 644-653.
48. F.A. Chmilenko, V.A. Voropaev, T.M. Derkach ja A.N. Baklanov, Atomic Absorption Assay of Noble Metals in Ores with the Use of Sample Decomposition by Ultrasound, *J. Anal. Chem.*, **2002**, 57(9), 784-787.
49. S. Chitra , K. Paramasivan, P.K. Sinha ja K.B. Lal, Ultrasonic treatment of liquid waste containing EDTA, *J. Cleaner Prod.*, **2004**, 12(4), 429-435.
50. C. Brunori , I. Ipolyi, L. Macaluso ja R. Morabito, Evaluation of an ultrasonic digestion procedure for total metal determination in sediment reference materials, *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 510(1), 101-107.
51. H.M. Santos ja J.L. Capelo, Trends in ultrasonic-based equipment for analytical sample treatment, *Talanta*, **2007**, 73(5), 795-802.
52. J.L. Capelo, P. Ximénez-Embún, Y. Madrid-Albarrán ja C. Cámara, Enzymatic Probe Sonication: Enhancement of Protease-Catalyzed Hydrolysis of Selenium Bound to Proteins in Yeast, *Anal. Chem.*, **2004**, 76(1), 233-237.
53. J.L. Capelo ja A.M. Mota, Ultrasonication for Analytical Chemistry, *Current Anal. Chem.*, **2005**, 1(2), 193-201.
54. J.L. Capelo, C. Maduro ja C. Vilhena, Discussion of parameters associated with the ultrasonic solid–liquid extraction for elemental analysis (total content) by electrothermal atomic absorption spectrometry. An overview, *Ultrason. Sonochem.*, **2005**, 12, 225–232.
55. J.L. Capelo-Martinez, P. Ximenez-Embun, Y. Madrid ja C. Camara, Advanced oxidation processes for sample treatment in atomic spectrometry, *Trends Anal. Chem.*, **2004**, 23(4), 331-340.
56. J.L. Capelo, M.M. Galesio, G.M. Felisberto, C. Vaz ja J. Costa Pessoa, Micro-focused ultrasonic solid–liquid extraction (μ FUSLE) combined with HPLC and fluorescence detection for PAHs determination in sediments: optimization and linking with the analytical minimalism concept, *Talanta*, **2005**, 66(5), 1272-1280.
57. A. Tessier, P.G.C. Campbell ja M. Bisson, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Anal. Chem.*, **1979**, 51(7), 844-851.

58. Z. Li ja Y. Feng, Determination of the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after NiS fire assay and Te coprecipitation: ultrasound-assisted extraction of PGEs from Te precipitate, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2006**, *21*, 90-93.
59. S. Chemat, A. Lagha, H.A. Amar ja F. Chemat, Ultrasound assisted microwave digestion, *Ultrason. Sonochem.*, **2004**, *11*(1), 5-8.
60. D.C. Harris, *Quantitative chemical analysis*, sixth edition, W.H. Freeman and Company, New York, 2002.
61. http://las.perkinelmer.com/Content/Manuals/GDE_InorganicAnalysis.pdf. (17.6.2008)
62. S. Jaarinen, J. Niiranen, *Laboratorion analyysitekniikka*, Edita, Helsinki, 2005.
63. K. Hänninen, *Kemiallinen ympäristöanalytiikka*, luentomoniste, Jyväskylän yliopisto, bio- ja ympäristötieteiden laitos, 2008.
64. http://las.perkinelmer.com/Content/TechnicalInfo/TCH_ICPMSThirtyMinuteGuide.Pdf. (17.6.2008)
65. B. Lange, S. Recknagel, M. Czerwensky, R. Matschat, M. Michaelis, B. Peplinski ja U. Panne, Analysis of pure copper – a comparison of analytical methods, *Microchim. Acta*, **2008**, *160*(1-2), 97-107.
66. R. Sutherland, Platinum-group element concentrations in BCR723: A quantitative review of published analyses, *Anal. Chim. Acta*, **2007**, *582*(2), 201-207.
67. R. Sutherland, A re-examination of platinum-group element concentrations in the environmental certified reference material BCR-723, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **2007**, *87*(7), 501-520.